MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · F. SCHNEIDER - New York
R. STREBINGER - Wien · C. L. WILSON - Belfast
M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - Chicago
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL - Wien

BAND XXXIX, ERSTES HEFT

MIT 11 TEXTABBILDUNGEN

ABGESCHLOSSEN AM 5. FEBRUAR 1952

WIEN

SPRINGER-VERLAG

1952

Mikrochem.

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Diese Hefte werden zu Bänden von 400—500 Druckseiten vereinigt. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und den jeweiligen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:

Editors of „Mikrochemie", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler and Dr. F. Schneider)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:

Dr. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queens University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:

Prof. Clément Duval, Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, 1, rue Victor Cousin, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:

Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

XXXIX. Band — 1. Heft

Inhaltsverzeichnis

Seite

Kainz, G. und **A. Resch.** Mikrobestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen mittels Kaliumaufschlusses. III. 1

Ballczo, H. und **O. Kaufmann.** Die Bestimmung des Fluorgehaltes von Heuproben aus rauchgasgeschädigtem Gebiet 9

Ballczo, H. und **O. Kaufmann.** Die Bestimmung des Fluorgehaltes gesunder und kranker Rinderzähne und Kieferknochen 13

Beck, G. Die percuprimetrische Titration von normalen und pathologischen Serumeiweißen 22

Gysel, H. Prozenttabellen organischer Verbindungen 30

Flaschka, H. Über Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. I. 38

Sobel, A. E. and **A. Hanok.** Ultra Micro Quantitative Analysis in Clinical Laboratories 51

Biles, J. A. A Correlation of the Refractive Index to the Melting Point and Molecular Weight of Some Organic Compounds 69

Goldberger, H. und **M. Pöhm.** Zur Mikroanalyse von hygroskopischen Flüssigkeiten 73

Kainz, G. und **A. Resch.** Über den Reaktionsvorgang beim Kaliumaufschluß organischer Substanzen. IV. 75

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · F. SCHNEIDER - New York
R. STREBINGER - Wien · C. L. WILSON - Belfast
M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - Chicago
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL - Wien

XXXIX. BAND

MIT 68 ABBILDUNGEN

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1952

Inhaltsverzeichnis.

Erstes Heft.

(Abgeschlossen am 5. Februar 1952.)

Seite

Kainz, G. und **A. Resch.** Mikrobestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen mittels Kaliumaufschlusses. III. 1

Ballezo, H. und **O. Kaufmann.** Die Bestimmung des Fluorgehaltes von Heuproben aus rauchgasgeschädigtem Gebiet 9

Ballezo, H. und **O. Kaufmann.** Die Bestimmung des Fluorgehaltes gesunder und kranker Rinderzähne und Kieferknochen 13

Beck, G. Die percuprimetrische Titration von normalen und pathologischen Serumeiweißen 22

Gysel, H. Prozenttabellen organischer Verbindungen 30

Flaschka, H. Über Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. I. 38

Sobel, A. E. and **A. Hanok.** Ultra Micro Quantitative Analysis in Clinical Laboratories 51

Biles, J. A. A Correlation of the Refractive Index to the Melting Point and Molecular Weight of Some Organic Compounds 69

Goldberger, H. und **M. Pöhm.** Zur Mikroanalyse von hygroskopischen Flüssigkeiten 73

Kainz, G. und **A. Resch.** Über den Reaktionsvorgang beim Kaliumaufschluß organischer Substanzen. IV. 75

Kofler, W. Über zwei Spezial-Kofler-Heizbänke und ihre Anwendung 84

Haberlandt, H. Neue geochemische Untersuchungen im Gebiet von Bad-Gastein 92

Flaschka, H. und **A. Holasek.** Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. II. Die Bestimmung kleiner Phosphatmengen 101

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften 105

International Congress on Analytical Chemistry, 1952 111

Buchbesprechungen 113

Abkürzungen — Abbreviations — Abréviations 115

Zweites Heft.

(Abgeschlossen am 4. April 1952.)

Alvarez Querol, M. C. Unexpensive and Useful Apparatus for Ultramicroanalysis 117

Alvarez Querol, M. C. Microdetermination of Aluminium as Oxinate 121

Seite

Alvarez Querol, M. C. Manganometric Microtitration of Iron 126

Werner, I. The Identification of Small Amounts of Sugars by Means of X-ray Diffraction Patterns 133

Beck, G. Die zeitlich differenzierte percuprimetrische Titration von Proteinen mit Hilfe des Photometers 147

Ballczo, H. und **H. Muthenthaller.** Die Anreicherung und mikromaßanalytische Bestimmung des Strontiumions in Mineralwässern 152

Kainz, G. Über eine neue Ausführungsform der gravimetrischen Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 166

Gottlieb, A. Zur Bestimmung kleinster Eisenverunreinigungen in Reinkupfer 176

Matas, C. L. Le polymorphisme du picrate d'atropine 187

Kuffner, F. und **W. Gruber.** Prozenttabellen organischer Verbindungen 190

Pollard, A. J., L. I. Braddock, and **Mary L. Willard.** The Calibration of a Micrometer Eyepiece for the Determination of 2 E 192

Wildenstein, R. Altération de l'amiante sodé 194

Spitzy, H. Zur Bestimmung des Jodgehaltes der Luft 196

Gorbach, G. Über ein zur quantitativen Papierchromatographie besonders geeignetes Kapillar-Kolorimeter 204

Bévillard, P. Les réactifs spécifiques du Germanium 209

Lotmar, W. Zur Frage des Auflösungsvermögens bei der interferometrischen Mikro-Elektrophorese 216

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften 221

Buchbesprechungen 223

Abkürzungen — Abbreviations — Abréviations 227

Drittes Heft.

(Abgeschlossen am 14. Juni 1952.)

Schöniger, W. Über eine Modifikation der Mikrostickstoffbestimmung nach Dumas-Pregl 229

Kirsten, W. and **I. Alperowicz.** Micro- and Semi-micro-determination of Halogens 234

Kirsten, W. Dumas Determination of Nitrogen 245

Ballczo, H. und **G. Mondl.** Halogene in Mineralwässern 247

Goldbach, H. J. und **R. Opfer-Schaum.** Bemerkungen zu der Arbeit von W. Paulus: „Der qualitative Barbituratnachweis in der forensischen Praxis" 263

Paulus, W. Zum qualitativen Barbituratnachweis in der forensischen Praxis 266

Grunbaum, B. W. and **P. L. Kirk.** Determination of Iodine Number of Microgram Quantities of Fat 268

Seite

Franzen, Fr., W. Hegemann und **W. Disse.** Beiträge zur Methylimidbestimmung. I. (Die Waschflüssigkeit als Minus- und Plusfehlerquelle der Mikro-Methylimid- [und Methoxyl-] Bestimmung) 277

Kainz, G. und **A. Resch.** Mikrovolumetrische Halogenbestimmung in organischem Material nach Peroxydaufschluß 292

Gorbach, G. und **K. Rohner.** Eine Mikromethode zur Bestimmung von flüchtigen Phenolen in Abwässern 299

Brindle, T. and **C. L. Wilson.** A Micromanipulator for Chemical Analysis on the Microgram Scale 310

Flaschka, H. Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. III. Die direkte Titration von Blei 315

Erzeugnisse von Interesse für den Mikrochemiker (Vereinigte Staaten von Amerika) 319

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 322

Buchbesprechungen 329

Viertes Heft.

(Abgeschlossen am 10. August 1952.)

Dangl, F. und **B. Nietsch.** Zum Nachweis von Erdölprodukten in Brunnenwässern durch Fluoreszenz 333

Škarica, N. Gewinnung und Abmessung des Plasmas aus ganz geringen Mengen Kapillarblut 336

Blaha, F. Über eine Quarz-Mikrowaage zur Bestimmung magnetischer Suszeptibilitäten 339

Nutten, A. J. The Microdetermination of Chlorine and Bromine in Organic Compounds 355

Rosenthaler, L. Über eine empfindliche Farbreaktion auf einige Ketone 360

Ciusa, W. Die Bestimmung der Haarfarbe mit dem Spektrophotometer von Beckman 362

Feigl, F. Microanalysis and Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions 368

Kirsten, W. On Some Equilibrium States in the Dumas Nitrogen Determination 389

Flaschka, H. Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. IV. ... 391

Lacourt, A., Gh. Sommereyns et **G. Wantier.** Chromatographie inorganique sur papier. Pouvoir séparateur des solvants organiques saturant et développant 396

Feigl, F. Mikronachweis von 8-Oxychinolin und dessen Derivaten 404

Hippenmeyer, F. Ein neuer Mikroschmelzpunktsbestimmungs- und Sublimationsapparat 409

Sobotka Martha. Mikromethoden zur Bestimmung physikalischer Konstanten. III. 415

Buchbesprechung 430

Abkürzungen — Abbreviations — Abréviations 431

Autorenverzeichnis.

Alperowicz, I. siehe *Kirsten, W.* S. 234.

Ballczo, H. und *Kaufmann, O.* Die Bestimmung des Fluorgehaltes gesunder und kranker Rinderzähne und Kieferknochen. S. 13.

Ballczo, H. und *Kaufmann, O.* Die Bestimmung des Fluorgehaltes von Heuproben aus rauchgasgeschädigtem Gebiet. S. 9.

Ballczo, H. und *Mondl, G.* Halogene in Mineralwässern. S. 247.

Ballczo, H. und *Muthenthaller, H.* Die Anreicherung und mikromaßanalytische Bestimmung des Strontiumions in Mineralwässern. S. 152.

Beck, G. Die percuprimetrische Titration von normalen und pathologischen Serumeiweißen. S. 22.

Beck, G. Die zeitlich differenzierte percuprimetrische Titration von Proteinen mit Hilfe des Photometers. S. 147.

Bévillard, P. Les réactifs spécifiques du Germanium. S. 209.

Biles, J. A. A Correlation of the Refractive Index to the Melting Point and Molecular Weight of Some Organic Compounds. S. 69.

Blaha, F. Über eine Quarz-Mikrowaage zur Bestimmung magnetischer Suszeptibilitäten. S. 339.

Braddock, L. I. siehe *Pollard, A. J.* S. 192.

Brindle, T. and *Wilson, C. L.* A Micromanipulator for Chemical Analysis on the Microgram Scale. S. 310.

Ciusa, W. Die Bestimmung der Haarfarbe mit dem Spektrophotometer von Beckman. S. 362.

Dangl, F. und *Nietsch, B.* Zum Nachweis von Erdölprodukten in Brunnenwässern durch Fluoreszenz. S. 333.

Disse, W. siehe *Franzen, F.* S. 277.

Feigl, F. Microanalysis and Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. S. 368.

Feigl, F. Mikronachweis von 8-Oxychinolin und dessen Derivaten. S. 404.

Flaschka, H. Über Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. I. S. 38.

Flaschka, H. Über Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. III. Die direkte Titration von Blei. S. 315.

Flaschka, H. Über Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. IV. Die Bestimmung des Natriums. S. 391.

Flaschka, H. und *Holasek, A.* Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. II. Die Bestimmung kleiner Phosphatmengen. S. 101.

Franzen, F., Hegemann, W. und *Disse, W.* Beiträge zur Methylimidbestimmung. I. S. 277.

Goldbach, H. J. und *Opfer-Schaum, R.* Bemerkungen zu der Arbeit von *W. Paulus:* „Der qualitative Barbituratnachweis in der forensischen Praxis." S. 263.

Goldberger, H. und *Pöhm, M.* Zur Mikroanalyse von hygroskopischen Flüssigkeiten. S. 73.

Gorbach, G. Über ein zur quantitativen Papierchromatographie besonders geeignetes Kapillar-Kolorimeter. S. 204.

Gorbach, G. und *Rohner, K.* Eine Mikromethode zur Bestimmung von flüchtigen Phenolen in Abwässern. S. 299.

Gottlieb, A. Zur Bestimmung kleinster Eisenverunreinigungen in Reinkupfer. S. 176.

Gruber, W. siehe *Kuffner, F.* S. 190.

Grunbaum, B. W. and *Kirk, P. L.* Determination of Iodine Number of Microgram Quantities of Fat. S. 268.

Gysel, R. Prozenttabellen organischer Verbindungen. S. 30.

Haberlandt, H. Neue geochemische Untersuchungen im Gebiet von Bad Gastein. S. 92.

Hanok, A. siehe *Sobel, A. E.* S. 51.

Hegemann, W. siehe *Franzen, F.* S. 277.

Hippenmeyer, F. Ein neuer Mikroschmelzpunktsbestimmungs- und Sublimationsapparat. S. 409.

Holasek, A. siehe *Flaschka, H.* S. 101.

Kainz, G. Über eine neue Ausführungsform der gravimetrischen Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff. S. 166.

Kainz, G. und *Resch, A.* Mikrobestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen mittels Kaliumaufschlusses. III. S. 1.

Kainz, G. und *Resch, A.* Über den Reaktionsvorgang beim Kaliumaufschluß organischer Substanzen. IV. S. 75.

Kaufmann, O. siehe *Ballczo, H.* S. 9, 13.

Kirk, P. L. siehe *Grunbaum, B. W.* S. 268.

Kirsten, W. Dumas Determination of Nitrogen. S. 245.

Kirsten, W. On Some Equilibrium States in the Dumas Nitrogen Determination. S. 389.

Kirsten, W. and *Alperowicz, I.* Micro- and Semi-micro-determination of Halogens. S. 234.

Kofler, W. Über zwei Spezial-Kofler-Heizbänke und ihre Anwendung. S. 84.

Kuffner, F. und *Gruber, W.* Prozenttabellen organischer Verbindungen. S. 190.

Lacourt, A., Sommereyns, Gh. et *Wantier, G.* Chromatographie inorganique sur papier. Pouvoir séparateur des solvants organiques saturant et développant. S. 396.

Lotmar, W. Zur Frage des Auflösungsvermögens bei der interferometrischen Mikro-Elektrophorese. S. 216.

Matas, C. L. Le polymorphisme du picrate d'atropine. S. 187.

Mondl, G. siehe *Ballczo, H.* S. 247.

Nietsch, B. siehe *Dangl, F.* S. 333.

Nutten, A. J. The Microdetermination of Chlorine and Bromine in Organic Compounds. S. 355.

Opfer-Schaum, R. siehe *Goldbach, H. J.* S. 263.

Paulus, W. Zum qualitativen Barbituratnachweis in der forensischen Praxis. S. 266.

Pöhm, M. siehe *Goldberger, H.* S. 73.

Pollard, A. J., Braddock, L. I. and *Willard, Mary L.* The calibration of a Micrometer Eyepiece for the Determination of 2 E. S. 192.

Querol, M. C. A. Manganometric Microtitration of Iron. S. 126.

Querol, M. C. A. Microdetermination of Aluminium as Oxinate. S. 121.

Querol, M. C. A. Unexpensive und Usefull Apparatus for Ultramicroanalysis. S. 117.

Resch, A. siehe *Kainz, G.* S. 1, 75, 292.

Rohner, K. siehe *Gorbach, G.* S. 299.

Rosenthaler, L. Über eine empfindliche Farbreaktion auf einige Ketone. S. 360.

Schöniger, W. Über eine Modifikation der Mikrostickstoffbestimmung nach Dumas-Pregl. S. 229.

Škarica, N. Gewinnung und Abmessung des Plasmas aus ganz geringen Mengen Kapillarblut. S. 336.

Sobel, A. E. and *Hanok, A.* Ultra Micro Quantitative Analysis in Clinical Laboratories. S. 51.

Sobotka, M. Mikromethoden zur Bestimmung physikalischer Konstanten. III. Methoden zur Ermittlung der Dampfdichte organischer Substanzen unter vermindertem Druck. S. 415.

Sommereyns, Gh. siehe *Lacourt, A.* S. 396.

Spitzy, H. Zur Bestimmung des Jodgehaltes der Luft. S. 196.

Wantier, G. siehe *Lacourt, A.* S. 396.

Werner, I. The Identification of Small Amounts of Sugars by Means of X-ray Diffraction Patterns. S. 147.

Wildenstein, R. Altération de l'amiante sodé. S. 194.

Willard, Mary L. siehe *Pollard, A. J.* S. 192.

Wilson, C. L. siehe *Brindle, T.* S. 310.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mikrobestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen mittels Kaliumaufschlusses.

(III. Mitteilung über den Kaliumaufschluß organischer Verbindungen.)

Von

Gerald Kainz und Albert Resch.

(Eingelangt am 19. Juni 1951.)

In den vorhergehenden Mitteilungen[1, 2] hat der eine von uns (*G. K.*) den Kaliumaufschluß von organischen Jod- und Bromsubstanzen eingehend studiert. Hiebei zeigte sich, daß die Verwendbarkeit dieser einfachen Aufschlußmethode für *quantitative* Bestimmungen in *entscheidendem* Maße von einer geeigneten *Aufarbeitungs*methode abhängt. So sind bei der Aufarbeitung des Aufschlusses verschiedene Probleme aufgetreten, die im Interesse einer exakten und doch schnellen Bestimmung berücksichtigt werden mußten. Vor allem bereiteten die „ungesättigten Verbindungen"[3] erhebliche Schwierigkeiten bei der Ausarbeitung eines geeigneten Verfahrens, weil sie die jodometrische Bestimmung des Schwefels bzw. der Halogene stark stören können (siehe Schwefelbestimmung nach *W. Zimmermann*[3] und die Mitteilungen über die Jod-[1] und Brombestimmung[2]). Hingegen ist der Aufschluß selbst durch sehr einfache Verhältnisse gekennzeichnet:

Durch die Kaliumschmelze wird das organisch gebundene Halogen, wie wir bei Jod- und Bromsubstanzen gezeigt haben, quantitativ in die ionisierte Form übergeführt. Die organische Analysensubstanz wird dabei bis zum Kohlenstoff abgebaut. Wie wir gefunden haben (Mitt. II), entsteht außerdem durch Reaktion des Kaliums mit dem elementar freiwerdenden Kohlenstoff zu etwa 10 bis 15% Dikaliumacetylenid. Während der Sauerstoff der Substanz vom Kalium abgebunden wird, entweicht der Wasserstoff elementar. Eine Bildung von Kaliumperoxyd wurde nicht beobachtet. Bei N-haltigen Substanzen entsteht, wie bekannt, Cyanid und bei S-haltigen Verbindungen (*W. Zimmermann*[3]) quantitativ Kaliumsulfid.

Nach den bisherigen Ergebnissen zeigt der Kaliumaufschluß so viele Vorteile, daß es wünschenswert erschien, die Untersuchungen auch auf

die *Chlor*bestimmung auszudehnen. Das durch Aufschluß der organischen Chlorsubstanz erhaltene Chlorid sollte titrimetrisch bestimmt werden. Wir suchten daher nach einem geeigneten Titrationsverfahren, das in Verbindung mit dem Kaliumaufschluß anwendbar sein mußte. Wir prüften folgende Möglichkeiten:

1. Versuche mit einem Basenaustauscher (acidimetrische Bestimmung des Chlorids).

Bei Zersetzung des Kalium-Aufschlusses erhält man zunächst eine alkalische Lösung, in der sich das zu bestimmende Chlorid befindet. Wir waren nun bestrebt, daraus durch Austausch der Kaliumionen gegen Wasserstoffionen (mittels Wolfatit KS) eine wäßrige Lösung von HCl zu erhalten, die mittels *Tashiro*-Indikator selbst noch in größerer Verdünnung scharf titrierbar ist. Der Vorversuch mit einer reinen Chlorid-Testlösung ergab recht gute Ergebnisse (Methode von *Wiesenberger*[4]). In gleicher Weise behandelten wir dann auch die Aufschlußlösung, die neben Chlorid noch etwa die 50- bis 100fache Menge an Kaliumhydroxyd enthält. Hierbei war aber der Ionenaustausch nach einer Stunde noch nicht beendet. Wir haben daher diese Versuche nicht weiter analytisch ausgewertet.

2. Versuche zur argentometrischen Bestimmung des Chlorids (mit Adsorptionsindikator).

Nach *J. Grodsky*[5] sollte es möglich sein, das durch Aufschluß erhaltene Chlorid mittels Dichlorfluorescein zu bestimmen. Bekanntlich ist dieser Indikator bei der Mikrotitration *reiner* Chloridlösungen sehr brauchbar. Hingegen schwächen *Neutralsalze* seine Umschlagschärfe sehr ab. Bei Titration des Aufschlußeluats liegt nun neben Chlorid noch etwa die 50- bis 100fache Menge an Neutralsalzen vor. Hierdurch läßt sich der Äquivalenzpunkt oft nicht mit ausreichender Genauigkeit, manchmal überhaupt nicht erkennen. Wir können uns daher den Ergebnissen von *J. Grodsky* nicht anschließen. Auch eine Variierung der Versuchsbedingungen führte nicht zu einer ausreichend genauen Bestimmung.

3. Bestimmung des Chlorids nach *Volhard**:

Die Anwendung dieser Titration erschien aus zwei Gründen aussichtsreich: einerseits stören Neutralsalze nicht; anderseits ist der Äquivalenzpunkt auch bei der Mikrotitration scharf und sehr deutlich wahrnehmbar.

---

* *K. Bürger*, der den Kaliumaufschluß als erster für quantitative organische Bestimmungen vorgeschlagen hat, verweist wohl auf die *Volhard*-Methode, doch führen seine Angaben zu sehr fehlerhaften Ergebnissen:

a) *Bürger* titriert in Gegenwart des gefällten Silberchlorids- und auch der Aufschlußkohle — mit Rhodanid zurück. Da sich, wie bekannt, das gefällte Silberchlorid mit dem Eisenrhodanid weiter umsetzt, gelangt man nie zu einem präzisen Endpunkt. Die Ergebnisse werden dadurch zu niedrig (negativer Fehler). Will man nun diesen Fehler durch Abfiltrieren des Silberchlorids beseitigen, so wird man auf eine weitere Fehlerquelle aufmerksam (Näheres siehe Punkt 3).

b) Beim Aufschluß stickstoffhaltiger Verbindungen entsteht Cyanid, beim Aufschluß schwefelhaltiger Verbindungen Sulfid. Diese Anionen müssen unbedingt *vor* der argentometrischen Chloridbestimmung entfernt werden (positiver Fehler).

Bekanntlich muß bei der Chloridbestimmung nach *Volhard* das gefällte Silberchlorid vor Rücktitration des überschüssigen Silbernitrats entfernt werden. Dies erfolgt am besten durch Filtration. Da man ohnehin von der beim Aufschluß gebildeten Kohle abfiltrieren muß, so erschien es zweckmäßig, die Filtration des Silberchlorids und die der Aufschlußkohle in *einem* Arbeitsgang vorzunehmen. Hierzu wurde das Chlorid sofort in der angesäuerten Aufschlußlösung — also bei Anwesenheit der Aufschlußkohle — gefällt und abfiltriert. Wider Erwarten aber erhielten wir bei der nachfolgenden *Volhard*-Titration sehr fehlerhafte Ergebnisse, die einen Chlorgehalt bis zu 10% vortäuschten.

In der Folge wurden wir nun auf die interessante Tatsache aufmerksam, daß diese erhebliche Störung der *Volhard*-Titration durch die *Aufschlußkohle* verursacht wird, die sich beim Abbau der organischen Substanz mittels Kalium bildet. Die Aufschlußkohle* bindet nämlich Silber-Ionen aus der Lösung, die dann bei der Rücktitration der filtrierten Lösung nicht mehr aufscheinen. Dieser Fehlbetrag an Silber-Ionen wurde quantitativ in der Aufschlußkohle (am Filter) wiedergefunden. Die Störung bleibt hingegen aus, wenn die Kaliumschmelze ohne organische Substanz ausgeführt wird, also keine Aufschlußkohle vorliegt. Außerdem wurde dieser Effekt auch bei anderen Kationen beobachtet, so z. B. bei Eisen-III-Ionen, hingegen nicht bei Anionen, wie Chlorid-, Bromid- oder Jodid-Ionen.

Da damit die Anwendung der *Volhard*-Titration in Frage gestellt war, so suchten wir nach einem Weg, um die Störung durch die Aufschlußkohle beseitigen zu können. Hierzu prüften wir folgende Möglichkeiten:

a) Die *Aufschlußkohle* wurde vor Zugabe der Silbernitratlösung *durch Filtration entfernt*. Wie sich aber zeigte, gehen selbst durch Asbestfilter geringe Mengen dieser Kohle in feinster Form hindurch und geben dann zu Störungen Anlaß. Die Ergebnisse fielen dadurch zu hoch aus.

b) Die *Aufschlußkohle* wurde vor Zugabe der Silbernitratlösung *inaktiv gemacht*. Dies erreichten wir durch Behandlung mit *Perhydrol*. Hernach ließ sich keine Störung der Titration mehr feststellen.

c) Eine *Inaktivierung* ließ sich auch *durch Fe-III-Ionen* erreichen. Die nachfolgende *Volhard*-Titration lieferte ebenfalls exakte Ergebnisse. Dieser Arbeitsgang ist noch einfacher als die Inaktivierung mit Perhydrol. Wir haben ihn daher für die endgültige Arbeitsvorschrift verwendet.

Bei stickstoff- und schwefelhaltigen Substanzen ist noch folgendes zu beachten: Das bei stickstoffhaltigen Substanzen entstehende Cyanid muß entfernt werden. Dies erreicht man, wie in Mitt. I beschrieben, durch kurzes Kochen der schwach essigsauren Lösung. Die quantitative Entfernung des Sulfids würde auf diese Weise zu lange dauern. Wir oxydieren es daher zweckmäßig in alkalischer Lösung mit Perhydrol.

* Die chemische Beschaffenheit der Aufschlußkohle wird derzeit noch untersucht.

Zusammenfassend ergibt sich also, daß die *Volhard*-Titration zufolge der Störungen, die durch die Aufschlußkohle verursacht werden, zunächst nicht anwendbar war. Die Beseitigung dieser erheblichen Störungen ermöglichte erst die titrimetrische Chlorbestimmung auf der Basis des Kaliumaufschlusses.

Anmerkung zur Volhard-Titration: Nach *Caldwell* und *Moyer*[7] kann man die weitere Umsetzung des Silberchlorids mit dem Eisenrhodanid durch Zugabe von Nitrobenzol verhindern, wodurch sich die Filtration erübrigt. In Verbindung mit dem Kaliumaufschluß traten aber Schwierigkeiten auf, die vor allem durch die Aufschlußkohle bedingt sind. Wir konnten wohl schließlich zu einer brauchbaren Methodik gelangen. Aus experimentellen Gründen erscheint uns aber das oben beschriebene Verfahren vorteilhafter und exakter.

Zur argentometrischen Bestimmung organischer Bromsubstanzen.

Wir haben das bei Chlorsubstanzen erprobte Verfahren auch mit Erfolg auf *Brom*substanzen angewendet. Wegen des ungünstigeren Äquivalenzfaktors der argentometrischen Bromidbestimmung mu3te eine größere Einwaage (um 7 mg) verwendet werden. Hingegen besitzt die in Mitteilung II beschriebene *jodometrische* Brombestimmung einen sechsfach günstigeren Faktor, stellt aber auch an die Reinheit der Reagenzien, vor allem an die Reinheit der Oxydationslösung[8] und des Methylalkohols größere Anforderungen. Somit läßt sich Brom in organischen Substanzen sowohl auf argentometrischem wie auch auf jodometrischem Wege mittels Kaliumaufschlusses bestimmen.

Reagenzien.

Kalium, aufbewahrt in Petroläther.
Methanol-Wasser (95 Teile Methanol — 5 Teile Wasser); 2-ml-Pipette.
Essigsäure, 2-n; Meßpipette.
Salpetersäure (1 : 2), chlorfrei; Meßpipette.
Kalilauge, 2-n, chlorfrei (oder Ammoniak, 2-n); 2-ml-Pipette.
*Eisen-III-ammoniumsulfat*lösung (40 g in 100 ml); Pipettenflasche.
Perhydrol (30%ig), chlorfrei; Tropfpipette.
Waschflüssigkeit: salpetersäurehaltiges Wasser (1 ml HNO_3 in 200 ml H_2O).
Nitrobenzol, destilliert, in brauner Flasche; 2-ml-Pipette.
Silbernitratlösung, 0,01-n; gestellt mit KCl, welches bei 120° im Vakuum getrocknet wurde.
Ammoniumrhodanidlösung, 0,01-n.

Apparatives.

Aufschlußröhrchen, 8 cm lang, 6 mm Innendurchmesser.
Zersetzungsgefäß: Erlenmeyerkölbchen (100 ml).
Glastrichter; siehe Mitt. I.
Filtriervorrichtung, bestehend aus Heberrohr, Glassinter-Filterröhrchen (nach *Lieb-Soltys*) und Absaugeprouvette. *Beschickung des Filterröhrchens:*

Auf die Glasfritte wird eine 2 mm hohe Asbestschicht aufgebracht, darüber eine 1,5—2 cm hohe Seesandschicht und dann eine Watteschicht von 5 mm.

Titrierkölbchen: Erlenmeyerkolben (100 ml) aus möglichst farblosem Glas.

Ausführung der Bestimmung.

Kaliumaufschluß: Für die Chlorbestimmung werden zirka 4 mg, für die Brombestimmung (auf argentometrischem Wege) etwa 7 mg Substanz eingewogen und wie in den vorhergehenden Mitteilungen[1, 2] beschrieben, aufgeschlossen. Der Aufschluß der bisher analysierten Halogensubstanzen verlief meist ruhig.

Für die Durchführung des Aufschlusses ist es wichtig, daß das geschmolzene Kalium leicht fließt. Es fließt hingegen schlecht, wenn ihm noch etwas Paraffinöl, von der Aufbewahrung her, anhaftet. Beim Erhitzen destilliert wohl das Öl zum Teil aus dem Kalium heraus, zum Teil jedoch wird es — wie jede organische Substanz — bis zum Kohlenstoff abgebaut. Wir behandeln daher das Kalium in der Weise vor, daß wir es in Scheiben von etwa 3 mm Stärke schneiden, mit Petroläther waschen und dann in reinem Petroläther aufbewahren.

Zersetzung des Aufschlusses: Nach dem Erkalten wird die Spitze des Aufschlußröhrchens abgebrochen. Ein Nachglühen des offenen Röhrchens[1, 2, 3] erwies sich als nicht notwendig. Man ritzt nun das Röhrchen oberhalb des Kaliumringes an und sprengt es ab. Das Stück mit der Aufschlußmasse bricht man (nach Anritzen) über dem trockenen Zersetzungskolben in zwei Teile, die man dann in den Kolben gleiten läßt. Man setzt nun 2 ml Alkohol-Wasser* zu. Manchmal bleiben aber trotzdem, durch eine Kohlenstoffschicht geschützt, Kaliumspuren unzersetzt. Damit auch diese ohne heftige Reaktion umgesetzt werden, gibt man noch 0,5 ml Wasser zu. Für die weitere Aufarbeitung ist es vorteilhaft, den in der Nähe des Röhrchenbodens abgeschiedenen Kohlenstoff mit wenig Wasser durch den Glastrichter herauszuspülen.

Aufarbeitung des Aufschlusses: Je nach Zusammensetzung der Analysensubstanz wird die Aufschlußlösung wie folgt behandelt:

a) Substanzen ohne Stickstoff und Schwefel:

Die Aufschlußlösung wird ohne vorherige Filtration — also mit der Aufschlußkohle — mit 2 ml Salpetersäure (1 : 2) angesäuert. Um die Aufschlußkohle inaktiv zu machen (mit Eisen-III-Ionen), werden 10 Tropfen Eisen-III-ammoniumsulfatlösung zugesetzt. Dann läßt man, je nach Einwaage, 5 bis 10 ml Silbernitratlösung im Überschuß zufließen.

---

* Wasserfreier Methylalkohol reagiert nämlich mit der Aufschlußmasse zu langsam. Für Spurenbestimmungen mit größerer Einwaage, bei denen es zu starker Kohlenstoffabscheidung kommt, wird dem Methanol vorteilhaft noch mehr Wasser zugesetzt.

Zur Abschätzung des Verbrauchs an Silbernitrat kann man folgende einfache Regel aufstellen: Bei einer Einwaage von 3,546 mg Chlorsubstanz (= Äquivalent/10.000) entspricht der Verbrauch an Silbernitrat genau dem zehnten Teil des zu erwartenden Prozentgehalts an Chlor.

Zur Koagulation des gefällten Silberchlorids kocht man kurz auf und filtriert sodann von der Aufschlußkohle und vom Silberchlorid ab. Für eine schnelle Filtration hat sich das oben beschriebene Seesand-Asbestfilter sehr bewährt. Dann wäscht man mit heißem Waschwasser nach. Das Endvolumen des Filtrats soll nicht mehr als 25 bis 30 ml betragen.

Vor einer Analysenserie empfiehlt es sich, durch das Filter 0,01-n Silbernitratlösung, dann heiße verdünnte Salpetersäure und zuletzt Waschflüssigkeit zu saugen. Um das Filter möglichst lange verwenden zu können, wird die Watteschicht, die den Hauptanteil von Kohle und Silberchlorid zurückhält, nach jeder Bestimmung erneuert. Die Seesandschicht, die die feineren Anteile aufnimmt, wird nach etwa 5 bis 10 Bestimmungen gewechselt und die Asbestschicht nach etwa 15 Bestimmungen. Außerdem wird das Filter nach beendeter Filtration durch eine Hülse vor Licht geschützt.

Zur Titration kühlt man das Filtrat auf Zimmertemperatur ab, setzt 2 ml Nitrobenzol zu und titriert mit Ammoniumrhodanid bis zum Auftreten eines kräftigen braunen Farbtons. Zur Kontrolle setzt man noch einen Tropfen Rhodanid zu, der bereits eine sehr starke Braunfärbung erzeugen muß. Bei Berechnung der Analyse ist der Leerwert des Indikators, der etwa 0,02 ml beträgt, zu berücksichtigen. Dauer der Bestimmung: 25 Min.

Wie bei jeder Mikrobestimmung hat man sich von der Reinheit der Reagenzien, insbesondere des Kaliums, zu überzeugen und einen eventuellen Chloridgehalt bei der Analyse in Rechnung zu stellen.

b) Substanzen mit Stickstoff:

Nach Zersetzung des Aufschlusses mit Methanol-Wasser wird die Lösung auf 10 ml verdünnt, gegen Phenolphthalein mit Essigsäure neutralisiert und mit 0,5 ml übersäuert. Zur Entfernung des Cyanids kocht man 1,5 bis 2 Min. Die abgekühlte Lösung wird weiter wie unter *a* behandelt. Dauer der Bestimmung: 30 Min.

c) Substanzen mit Schwefel:

Nach Zersetzung des Aufschlusses und Zugabe von 2 ml Wasser wird der Methylalkohol durch Kochen (1 bis 2 Min.) entfernt. Man oxydiert nun das Sulfid, indem man zur alkalischen Lösung 10 Tropfen Perhydrol gibt. Das überschüssige Perhydrol entfernt man durch Kochen (3 bis 4 Min.), da es bei der nachfolgenden Rhodanidtitration stören würde. Die Zersetzung des Perhydrols wird durch die Aufschlußkohle sehr beschleunigt. Die abgekühlte Lösung wird weiter wie unter *a* behandelt. Dauer der Bestimmung: 30 Min.

d) Substanzen mit Stickstoff und Schwefel:

Zur Analyse dieser Substanzen erschien es am einfachsten, zuerst das Sulfid zu oxydieren und dann das Cyanid wegzukochen. Hierbei ergab sich jedoch ein Mehrverbrauch an Silbernitrat. Die Ursache für dieses Fehlresultat liegt, wie wir fanden, darin, daß der bei der Oxydation intermediär gebildete Schwefel vom Cyanid unter Bildung von Rhodanid abgefangen wird. Aus diesem Grunde mußten wir die Bestimmung wie folgt festlegen: Zuerst entfernt man das Cyanid durch Kochen der essigsauren Lösung (nach *b*) und macht dann alkalisch (2 ml Lauge; falls keine chloridfreie Lauge zur Verfügung steht, verwendet man Ammoniak). Nun oxydiert man das Sulfid mit Perhydrol und kocht den Überschuß desselben weg (nach *c*). Nach dem Ansäuern der Lösung erfolgt Fällung und Titration nach *a*.

Fehlergrenze der Chlorbestimmung: $\pm 0{,}2\%$.

Beleganalysen.

Substanz	Formel	% Halogen gef.	% Halogen ber.
Dichlordimethoxychinon	$C_8H_6O_4Cl_2$	29,81	29,92
Chlordinitrobenzol	$C_6H_3O_4N_2Cl$	17,58	17,51
Chlorbenzoesäure	$C_7H_5O_2Cl$	22,60	22,69
Chloralhydrat	$C_2H_3O_2Cl_3$	64,20	64,31
Chloracetobrenzcatechin	$C_8H_7O_3Cl$	19,06	19,01
Tetrachlorphenolphthalein	$C_{20}H_{10}O_4Cl_4$	31,09	31,10
Chlorbenzoesäuremethylester	$C_8H_7O_2Cl$	20,75	20,80
Dichlorthymochinon	$C_{10}H_{10}O_2Cl_2$	30,36	30,44
Chlorphenol	C_6H_5OCl	27,74	27,62
Trichlorphenol	$C_6H_3OCl_3$	53,76	53,89
Benzidindihydrochlorid	$C_{12}H_{14}N_2Cl_2$	27,62	27,56
Brombenzoesäure	$C_7H_5O_2Br$	37,11	37,17
Bromnitrobenzol	$C_6H_4O_2NBr$	39,67	39,56
Brombernsteinsäure	$C_4H_5O_4Br$	40,45	40,54

Da uns keine Halogentestsubstanzen, die gleichzeitig auch Schwefel, bzw. Schwefel und Stickstoff enthielten, zur Verfügung standen, haben wir der eingewogenen Halogensubstanz jeweils Diphenyldisulfid, bzw. Sulfanilsäure zugesetzt. Die gefundenen Analysenwerte stimmten mit den obigen innerhalb der Fehlergrenze überein.

Zusammenfassung.

Ein Mikroverfahren zur Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen mittels Kaliumaufschlusses wurde ausgearbeitet. Bei der Entwicklung der Arbeitsmethodik traten zunächst verschiedene Schwierigkeiten auf, die vor allem durch die beim Aufschluß entstehende Kohle bedingt sind. Diese Störungen wurden beseitigt. Auf Grund

der hierbei gemachten Erfahrungen wird eine geeignete Arbeitsvorschrift angegeben. Diese ermöglicht die titrimetrische Bestimmung des durch Aufschluß erhaltenen Chlorids bzw. Bromids (argentometrisch nach *Volhard*).

Summary.

A micro method was worked out for the determination of chlorine and bromine in organic substances. Certain difficulties arose at first, which were especially due to the carbon released in the opening-up reaction with potassium. These disturbances were obviated. A suitable procedure is given on the basis of these experiences. This makes possible a titrimetric (*Volhard*) determination of the chloride or bromide obtained as a result of the decomposition.

Résumé.

On a élaboré un microdosage du chlore et du brome dans les substances organiques à l'aide d'une attaque au potassium. Au cours du développement du mode opératoire, il apparut d'abord différentes difficultés dues surtout au charbon formé au cours de l'attaque. On a pu éliminer ces troubles. On donne un mode opératoire convenable sur la base des expériences rassemblées. Ce mode permet le dosage volumétrique du chlorure ou du bromure (argentométriquement d'après *Volhard*) obtenu par l'attaque.

Literatur.

[1] *G. Kainz*, Mikrochem. **35**, 466 (1950).
[2] *G. Kainz*, Mikrochem. **38**, 124 (1951).
[3] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 15 (1943); **33**, 122 (1946); **35**, 80 (1950).
[4] *E. Wiesenberger*, Mikrochem. **30**, 176 (1942).
[5] *J. Grodsky*, Analyt. Chemistry **21**, 1551 (1949).
[6] *K. Bürger*, Z. angew. Chem. **54**, 479 (1941); Die Chemie **55**, 245 (1942); Chem. Fabr. **13**, 218 (1940).
[7] *J. R. Caldwell* und *H. V. Moyer*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **7**, 38 (1935).
[8] *G. Ingram*, Mikrochem. **36/37**, 703 (1951).

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Die Bestimmung des Fluorgehaltes von Heuproben aus rauchgasgeschädigtem Gebiet.

Von

H. Ballczo und **O. Kaufmann.**

(Unter Mitarbeit von **L. Bittner**).

(Eingelangt am 7. August 1951.)

Vorbereitung der Proben.

Zur Lösung der Hauptfrage, die darin bestand, ob und wie weit Heu in rauchgasgeschädigten Gebieten eine Fluoranreicherung erfährt, mußten wir zunächst von einer genügend großen Menge an Probenmaterial ausgehen. Da beim lufttrockenen Heu der Mineralstaubbelag leicht abfällt, wurden die Heuproben aus dem Abfall auf den Tennen gewonnen. Die Proben II konnten durch ein ganz grobes Sieb von den unregelmäßigen Stengeln befreit werden. Die jeweils dazugehörigen Proben I reicherten wir aus den entsprechenden Proben II mit Hilfe eines Haarsiebes an. Wir trockneten die so gewonnenen Heustaubproben zunächst bei 100 bis 120° bis zur Gewichtskonstanz, durchfeuchteten 20 bis 50 g davon in Nickelschalen mit 1 ml n Calciumacetatlösung pro Gramm Heu, trockneten hernach nochmals, veraschten vorsichtig und glühten schließlich. Die so erhaltene graue Asche wurde nach quantitativer Überführung in eine Platinschale noch eine Viertelstunde vor dem Gebläse geglüht. Dabei zeigte sich, daß sowohl während des Glühens als auch nachher eine Durchmischung der Asche unerläßlich ist, da je nach dem Lageort der Asche in der großen Schale Uneinheitlichkeiten in der Aschenfarbe zu bemerken waren. Vor Entnahme der weiter zu behandelnden Teilmengen homogenisierten wir daher die Gesamtasche (nach dem Wägen) gewissenhaft. Die so erhaltene Asche reagierte gegen Phenolphthalein noch deutlich alkalisch; somit konnten keine Fluorverluste durch das Glühen entstanden sein.

Da die Asche große Mengen an Karbonaten und Phosphaten enthielt, wurde sie nicht direkt der Destillation mit Perchlorsäure unterworfen. Weiteres Glühen in Platingefäßen kam wegen der Anwesenheit großer Phosphatmengen sowie unvollständig veraschter organischer Substanz nicht in Frage. Es blieb somit nur mehr die Möglichkeit offen, die Karbonate und Phosphate chemisch, möglichst ohne wesentliche p_H-Änderung nach dem sauren Bereich hin, zu zerstören. Dies gelang durch vorsichtiges Glühen der genau bekannten Einwaage mit der entsprechenden halben Gewichtsmenge an Magnesiumpulver in einem V-2-A-Tiegel. Dabei wurden sowohl Karbonate als auch Phosphate reduziert und größtenteils verglüht, womit ihr schädlicher Einfluß auf die Destillation aufgehoben werden konnte.

Bestimmung des Fluorions.

Die so vorbereiteten Einwaagen der Aschenproben (einige Zehntelgramme) wurden quantitativ in die von uns erst kürzlich beschriebene Apparatur[1] eingebracht und der Destillation mit Perchlorsäure unter Zusatz von Ferrosilicium unterworfen. Die Einwaage der Proben erfolgte in einem Glasschiffchen, ebenso war auch die Einwaage des zu jeder Bestimmung verwendeten Magnesiums genau bekannt (vgl. Tabelle 1). Der Fluorgehalt des verwendeten Magnesiumpulvers wurde in einer Leerprobe festgestellt und sinngemäß in Abzug gebracht. Auf die gleiche Weise konnte auch das verwendete Calciumacetat auf seinen Fluorgehalt untersucht und dieser berücksichtigt werden.

Das Destillationsvolumen mußte infolge der größeren Einwaagen erhöht werden und betrug 30 bis 40 ml (10 bis 15 ml Perchlorsäure ad 20 bis 30 ml Wasser). Die vollständige Destillation der Probe erforderte meist nahezu eine Stunde. Vor der Hauptdestillation (D) wurde stets eine Leerprobe (L_1), nach der Hauptdestillation meist zwei Leerdestillationen (L_2 und L_3) destilliert. Die Übereinstimmung der Verbrauche an 0,001-n Thoriumnitratlösung bei der Titration von L_1 und L_2 gab die Gewähr dafür, daß bereits alles Fluor in das Hauptdestillat D übergegangen war. Im anderen Falle wurde der bei der Titration von L_2 gegenüber L_1 und L_3 erhaltene Thoriumnitratmehrverbrauch zum Hauptverbrauch aus D hinzugezählt. Die Destillate L_1, D, L_2, L_3 wurden mit je 3 ml 0,1-n NaOH alkalisch gehalten, auf 5 ml eingeengt, mit 0,1-n Perchlorsäure neutralisiert schwach angesäuert ($p_H = 3{,}3$) und mit 0,001-n Thoriumnitratlösung gegen den Mischindikator (alizarinsulfonsaures Natrium und Methylenblau) nach dem „Kombinationsverfahren“[1] titriert (vgl. auch Arbeitsvorschrift in [1]).

Tabelle 1 gibt einen kurzen Überblick über die Einwaagen, Magnesiummengen, Ascheprozente sowie Fluorgehalte in % bzw. mg% bezogen auf die bei 100 bis 120° C bis zur Konstanz getrockneten Heuproben.

Tabelle 1. Fluorbestimmung in Heuproben.

Ausgangsmaterial 20—50 g Heu	% Asche korr. (abzügl. CaO)	Einwaage graue Asche	Zusatzeinwaage Mg	Fluorgehalt (korr.)*	
				%	mg%
A I 1	28,3	0,1540	0,0876	0,0264	26,4
A I 2	28,3	0,1005	0,0430	0,0266	26,6
A II 1 ...	19,7	0,8195	0,3887	0,0024	2,4
A II 2 ...	19,7	0,7116	0,3640	0,0021	2,1
H I 1	32,2	0,1086	0,0515	0,0484	48,4
H I 2	32,2	0,0924	0,0540	0,0453	45,3
H II 1 ...	18,9	0,4272	0,2668	0,0083	8,3
H II 2 ...	18,9	0,6393	0,3065	0,0085	8,5
W I 1....	53,1	0,7210	0,3469	0,0138	13,8
W I 2....	53,1	0,3328	0,1785	0,0158	15,8
W II 1...	37,6	0,4709	0,2534	0,0068	6,8
W II 2...	37,6	0,5872	0,2870	0,0070	7,0

* Zur Korrektur wurden für jedes zusätzlich verwendete Gramm Magnesium 7,8 γ F′ und für jeden ml n Calciumacetatlösung 4,4 γ F′ in Abzug gebracht; bei Verwendung von 1 ml Calciumacetatlösung je Gramm Probe entspricht dies einem prozentualen Abzug von 0,00044%.

Besprechung der Ergebnisse.

Die Heustaubproben I haben, wie zu erwarten, tatsächlich einen höheren Fluorgehalt. Doch zeigen auch alle Proben II im Vergleich zum Normalwert[2] eine deutliche Vergrößerung des Fluorwertes und somit auch Aspirationsschäden.[3] Heuprobe Nr. A I zeigt nur Staubschaden.

Zusammenfassung.

Die Fluoruntersuchung an Heuproben ergab eine neue Methode der Veraschung mittels Magnesium, die es ermöglichte, sowohl die störenden Karbonate als auch Phosphate in einem Arbeitsgang alkalisch zu reduzieren und somit die Proben störungsfrei zu destillieren. Der Fluorgehalt wurde nach dem neu ausgearbeiteten und an anderer Stelle[1] ausführlich beschriebenen Analysenverfahren durch einmalige Destillation mit Perchlorsäure unter Anwendung von Ferrosilicium und einer Silberspirale mit befriedigender Genauigkeit mikroanalytisch bestimmt. Die Fluorwerte sind innerhalb von rund 10% leicht reproduzierbar.

Summary.

The fluorine determination in samples of hay produced a new method of ashing by means of magnesium. It was thus possible to reduce in one operation the interfering carbonates and also the phosphates and hence the samples could be distilled without interferences. The fluorine content was determined

by the newly developed method which has been described in detail elsewhere[1]. It involves a single distillation with perchloric acid with use of ferro-silicon and a silver spiral. The microdetermination has a satisfactory accuracy, and the fluorine values are easily reproducible within around 10%.

Résumé.

La recherche du fluor dans des échantillons de foin a conduit à une nouvelle méthode de destruction au moyen du magnésium, qui permet d'éliminer les carbonates gênants aussi bien que les phosphates, en opérant en milieu alcalin et de pouvoir distiller les échantillons sans trouble. La teneur en fluor fut évaluée microanalytiquement avec une précision satisfaisante, d'après le nouveau procédé qui a été décrit ailleurs en détail[1], grâce à une simple distillation avec l'acide perchlorique et par emploi de ferrosilicium et d'une spirale d'argent. Les teneurs en fluor sont reproductibles facilement dans un domaine d'environ 10%.

Literatur.

[1] *H. Ballczo* und *O. Kaufmann*, Mikrochem. **38**, 237 (1951).
[2] *Th. v. Fellenberg*, Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **39**, 124ff. (1948).
[3] *P. Reckendorfer*, Pflanzenschutz-Berichte, **6**, Heft 7/8, S. 113—124 (1951).

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Die Bestimmung des Fluorgehaltes gesunder und kranker Rinderzähne und Kieferknochen.

Von

H. Ballczo und **O. Kaufmann.**

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 7. August 1951.)

Vorbereitung der Proben.*

In den für die Analyse zur Verfügung stehenden gesunden und an Fluorose erkrankten Rinderzähnen wurde der Fluorgehalt des Dentins oder Zahnbeines getrennt von demjenigen des Schmelzes untersucht und auf diese Weise sehr interessante Ergebnisse gefunden. Zur Erreichung dieses Zieles war eine zweckmäßige Teilung der Zähne notwendig, die unter Vermeidung fluorhältiger Substanzen oder Instrumente erfolgte und je vier Probenanteile aus jedem Zahn ergab. Zunächst wurden die Zähne ohne Zuhilfenahme eines Putzmittels mit reinstem, destilliertem Wasser, rotierenden Bürsten und Metallinstrumenten von Verunreinigungen gesäubert. Die darauffolgende Zerteilung der Zähne in der Längsrichtung erfolgte mit Hilfe einer Diamantscheibe. In gesunden Zähnen ist es nahezu ausgeschlossen, den Schmelz mit Hilfe von Meißeln aus gehärtetem Stahl vom Dentin zu trennen. Es wurde daher das Dentin, das nach erfolgter Teilung des Zahnes bloßlag, mit gewöhnlichen, in der Zahnheilkunde verwendeten Stahlbohrern herausgearbeitet. Eine Vermischung der so gewonnenen Dentinsubstanz mit Schmelzanteilen bei der Entfernung der Grenzschichte ist praktisch ausgeschlossen, da gesunder Schmelz härter ist als diese Instrumente und deshalb nicht angegriffen werden kann. Bei diesem Arbeitsvorgang erhält man auch den Schmelzmantel in vollem Umfang und voller Reinheit, vorausgesetzt, daß die Entfernung des Dentins gewissenhaft erfolgte. Bei den durch

* Diese wurde unter dankenswerter Mitarbeit des Herrn Dr. med. *K. Keresztesi* durchgeführt.

Fluor geschädigten Zähnen ist diese Methode nicht anwendbar. Der Schmelz ist hier auf Grund des geringeren Gehaltes an anorganischer Substanz (s. Glühverluste) wesentlich weicher, so daß er dem Stahlbohrer, so wie das Dentin, nicht standhält. Diese Zähne wurden zuerst mit einem Stahlmeißel, von der Schnittfläche aus beginnend, vom Schmelz befreit, bzw. dieser genauest vom Dentin abgetrennt. Dies gelingt auch um so leichter, je stärker die Fluorschädigung ist, da die Verbindung von Zahnschmelz und Zahnbein nicht so innig zu sein scheint wie bei gesunden Zähnen. Die an der freiliegenden Dentinoberfläche zurückbleibenden kleinen Schmelzreste wurden, ebenso wie der die untere Umhüllung der Zahnwurzel bildende Zement, sowohl bei gesunden wie bei kranken Zähnen mit einer Diamantscheibe abgeschliffen. Auf diese Weise erhielten wir von jedem Zahn vier Proben: Den Schmelz der Zahnschneidenhälfte (SchS), den Schmelz der Zahnhalshälfte (SchH), das Dentin der Zahnkrone (DK) und das Dentin der Zahnwurzel (DW). Untersucht wurden die jeweils linken Unterkieferhälften. Abb. 1 zeigt die zur Analyse verwendeten Schneidezähne Nr. 1 bis 3 je eines gesunden und eines gleichaltrigen, dreijährigen, durch Rauchgasschäden an Fluorose erkrankten Rindes. Am deutlichsten treten die Krankheitserscheinungen in der Mikroaufnahme (vgl. Abb. 2) des sich eben im Durchbruch befindenden Schneidezahnes Nr. 3 hervor. Während der in Abb. 2 vergrößert dargestellte Schneidezahn Nr. 3 einem dreijährigen Jungtier entstammt, das seit seiner Geburt ununterbrochen Rauchgasschäden ausgesetzt war, zeigt Abb. 3 den entsprechenden Schneidezahn eines achtjährigen Rindes, das erst in seinem vierten Lebensjahre in das gefährdete Gebiet gelangte. Daraus ersieht man, daß der in seinem Wachstum fast vollendete Schneidezahn bedeutend geringfügigere Störungen, und zwar lediglich am Schmelz des Zahnhalses, im Endstadium seiner Entwicklung erlitt.

Abb. 1. Linker Unterkiefer: Schneidezähne.

Gesund:	Nr. 3,	2,	1
Krank:	Nr. 3,	2,	1

Das sehr zähe Zahnbein konnte erst nach dem Trocknen und Glühen pulverisiert werden, während der Schmelz zufolge seiner Härte und Sprödigkeit schon vor dem Glühen in einer Hartporzellanschale zerstoßen und schließlich verrieben wurde. Ebenso ließ sich der Unterkieferknochen nach dem Zerstören der organischen Substanz (Glühen) zu einem feinen Pulver homogenisieren. Wie Versuche bewiesen, treten beim Glühen von festem Calciumfluorid auf 1000° C keine Fluorverluste auf. Die Bildung des leicht flüchtigen Calciumsubfluorides[1] ist unterhalb 1400° C nicht zu befürchten. Ferner achteten wir darauf, daß die wäßrigen Auszüge der grauen Aschen deutlich alkalisch gegen Phenolphthalein reagierten, ehe wir sie nochmals glühten. Tatsächlich entsprachen nahezu alle Aschenproben diesen Anforderungen; lediglich diejenige des an Fluorose erkrankten Unterkieferknochens mußte zur Vermeidung des Sauerwerdens mit einer geringen Menge an n Calciumacetatlösung (1 ml je g grauer Asche) versetzt werden. Die Analysenergebnisse wurden auf die bei 120° C getrockneten Substanzen bezogen.

Abb. 2. Linker Unterkiefer. Schneidezahn Nr. 3.

Abb. 3. Linker Unterkiefer Schneidezahn Nr. 3.

Bestimmung des Fluorgehaltes[2].

Das Fluor wird durch Destillation mit Perchlorsäure von seinen störenden Begleitionen befreit und hernach mit 0,001-n Thoriumnitratlösung gegen alizarinsulfonsaures Natrium und Methylenblau als Mischindikator maßanalytisch bestimmt. Um die Störungen, die durch die mitübergegangenen kleinen Mengen an Perchlorsäure verursacht werden, zu beseitigen, wird vor und nach der Hauptdestillation (D) je eine Leerdestillation (L_1 und L_2) noch zusätzlich destilliert. Alle Destillate werden mit der stets gleichen Menge Natronlauge alkalisch gehalten (3 ml 0,1-n NaOH) und nach dem Einengen auf etwa 5 ml mit 0,1-n Perchlorsäure neutralisiert, auf das notwendige p_H gebracht und unter Anwendung des „Kombinationsverfahrens", wie von uns erst vor kurzem beschrieben,[2] titriert. Dabei läßt sich die Verwendung von Platinschalen völlig ver-

Tab. 1. Bestimmung des Fluorgehaltes von Rinderzahndestillaten mit Hilfe der Kombinationstitration.

Aus Hauptdestillation D + y ..... a = x + y + f
Aus Leerdestillationen L_1, L_2, L_3 + y ..... b = 0 + y + f
} a — b = x

Probe		ml 0,001-n $Th(NO_3)_4$—Lsg						Ergebnis		
Bezeichnung	Einwaage	a	b_1	b_2	b_3	b	x	γ F′	%	mg %
GSchS I 1	0,035470g	3,343	1,873	1,872	1,868	1,871	1,472	28,0	0,0789	78,9
GSchS I 2	0,032116	2,650	1,874	2,393	1,874	1,874*	1,295	24,6	0,0766	76,6
GSchH I 1	0,044431	2,632	1,917	1,917	—	1,917	0,715	13,6	0,0306	30,6
GSchH I 2	0,037157	2,307	1,874	2,028	1,874	1,874*	0,587	11,2	0,0300	30,0
GDK I 1.....	0,047688	2,535	1,654	1,661	1,656	1,657	0,878	16,7	0,0350	35,0
GDK I 2.....	0,020183	2,052	1,656	1,662	—	1,659	0,393	7,47	0,0370	37,0
GDW I 1.....	0,020760	1,917	1,662	1,712	1,656	1,659*	0,311	5,91	0,0285	28,5
GDW I 2.....	0,021857	1,984	1,656	1,663	–	1,660	0,324	6,16	0,0282	28,2
GSchS III 1 (3j.).	0,034005	2,563	1,708	1,715	—	1,712	0,851	16,2	0,0476	47,6
GSchS III 2 (3j.).	0,035071	2,598	1,719	1,716	1,721	1,719	0,879	16,7	0,0476	47,6
GSchH III 1 (3j.).	0,023298	1,931	1,711	1,711	1,718	1,713	0,218	4,15	0,0178	17,8
GSchH III 2 (3j.).	0,033669	2,036	1,718	1,719	1,720	1,719	0,317	6,02	0,0179	17,9
GDK III 1 (3j.)..	0,023190	2,792	1,984	1,980	—	1,982	0,810	15,4	0,0665	66,5
GDK III 2 (3j.)..	0,020008	2,350	1,653	1,647	—	1,650	0,700	13,3	0,0665	66,5
GDW III 1 (3j.)..	0,023048	2,089	1,685	1,687	1,690	1,687	0,402	7,65	0,0332	33,2
GDW III 2 (3j.)..	0,025980	2,151	1,690	1,693	—	1,692	0,459	8,72	0,0336	33,6
FSchS I 1.....	0,029627	3,636	1,661	1,657	1,658	1,659	1,977	37,5	0,1267	126,7
FSchS I 2.....	0,027270	3,450	1,658	1,662	—	1,660	1,790	34,0	0,1250	125,0
FSchH I 1.....	0,020038	2,532	1,712	2,070	1,717	1,715*	1,172	22,2	0,1110	111,0
FSchH I 2.....	0,026508	3,298	1,717	1,718	—	1,717	1,581	30,0	0,1135	113,5
FDK I 1.....	0,034494	5,630	1,661	1,662	1,665	1,663	3,967	75,4	0,2184	218,4
FDK I 2.....	0,033894	5,634	1,665	1,662	—	1,663	3,971	75,4	0,2223	222,3
FDW I 1.....	0,031602	3,310	1,665	1,666	1,668	1,666	1,644	31,2	0,0987	98,7
FDW I 2.....	0,034131	3,421	1,668	1,670	—	1,669	1,752	33,3	0,0976	97,6

FSchS II 1.....	0,017241	2,860	1,671	1,670	—	1,670	1,190	22,6	0,1311	131,1
FSchS II 2.....	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
FSchH II 1.....	0,029520	2,921	1,630	1,632	1,631	1,631	1,290	24,5	0,0831	83,1
FSchH II 2.....	0,037233	3,305	1,631	1,629	—	1,630	1,675	31,8	0,0854	85,4
FSchS III 1 (3j.).	0,046572	4,920	1,711	1,719	—	1,715	3,205	60,9	0,1306	130,6
FSchS III 2 (3j.).	0,033412	4,100	1,712	1,719	1,713	1,715	2,385	45,3	0,1356	135,6
FSchH III 1 (3j.).	0,033348	3,215	1,763	1,768	—	1,765	1,450	27,6	0,0826	82,6
FSchH III 2 (3j.).	0,016910	2,494	1,760	1,769	1,761	1,763	0,731	13,9	0,0821	82,1
FDK III 1 (3j.) ..	0,028989	5,591	1,662	1,666	—	1,664	3,927	74 6	0,2578	257,8
FDK III 2 (3j.) ..	0,034149	6,267	1,660	1,652	—	1,656	4,611	87,6	0,2565	256,5
FDW III 1 (3j.) ..	0,037863	4,078	1,663	1,670	1,662	1,665	2,413	45,8	0,1210	121,0
FDW III 2 (3j.) ..	0,032859	3,754	1,662	1,664	—	1,663	2,091	39,7	0,1209	120,9
FSchS III 1 (8j.).	0,028371	2,339	1,703	1,698	1,703	1,701	0,638	12,1	0,0427	42,7
FSchS III 2 (8j.).	0,033728	2,445	1,703	1,702	—	1,702	0,743	14,1	0,0418	41,8
FSchH III 1 (8j.).	0,026082	1,996	1,688	1,686	1,691	1,688	0,308	5,9	0,0225	22,5
FSchH III 2 (8j.).	0,028615	2,045	1,691	—	—	1,691	0,354	6,7	0,0235	23,5
FDK III 1 (8j.) ..	0,024918	3,014	1,702	1,703	1,704	1,703	1,311	24,9	0,1000	100,0
FDK III 2 (8j.) ..	0,020218	2,778	1,704	1,697	—	1,700	1,078	20,5	0,1011	101,1
FDW III 1 (8j.) ..	0,028500	2,793	1,655	1,662	1,654	1,657	1,136	21,6	0,0757	75,7
FDW III 2 (8j.) ..	0,036268	3,097	1,654	1,656	—	1,655	1,442	27,4	0,0756	75,6

* Arithmetischer Mittelwert nur aus b_1 und b_3.

Zeichenerklärung:

G: gesunder Rinderschneidezahn — Sch: Zahnschmelz — S: Zahnschneide — H: Zahnhals
F: an Fluorose erkrankter Rinderzahn — D: Zahnbein (Dentin) — K: Zahnkrone — W: Zahnwurzel

Römische Ziffer: Die in der Zahnheilkunde übliche Zahnnummer; arabische Ziffer: Nummer der Bestimmung einer Zahnprobe.
(3j.) = dreijähriges Rind; (8j.) = achtjähriges Rind.
a = ml verbrauchte 0,001-n Thoriumnitratlösung des um den Wert y vermehrten Fluorgehaltes des Hauptdestillates (D).
b_1, b_2, b_3 = ml verbrauchte 0,001-n Thoriumnitratlösung der mit dem Wert y versetzten Destillate aus L_1, L_2, L_3.
b = arithmetischer Mittelwert daraus: $(b_1 + b_2 + b_3)/3$.
x = ml verbrauchte 0,001-n Thoriumnitratlösung entsprechend der zu bestimmenden Fluormenge.
y = ml verbrauchte 0,001-n Thoriumnitratlösung entsprechend der sowohl zu D, als auch zu L_1, L_2 und L_3 zugesetzten Fluormenge (Pipette!).
f = ml Mehrverbrauch an 0,001-n Thoriumnitratlösung, bedingt durch den Indikatorfehler.

meiden. Die Destillate dürfen nach erfolgter Neutralisation nicht länger aufbewahrt werden, da schon bei ganz schwach saurer Reaktion Fluorverluste beobachtet wurden. Die Einwaage erfolgte in einem kleinen, gestielten Platinschälchen auf der Mikrowaage. Der Absolutgehalt an Phosphation ist zufolge der kleinen Einwaage so gering, daß überhaupt keine Störungen auftreten. Da wir nach zweimaligem, sorgfältigem und längerem Glühen keine vollständig weiße Asche erhalten konnten, fügten wir während der Destillation mit Perchlorsäure in den Destillationsbügel der erst kürzlich von uns in dieser Zeitschrift veröffentlichten Apparatur[2] zur Zurückhaltung gegebenenfalls auftretenden freien Chlorgases eine blanke Silberspirale ein. Ein geringer Kohlenstoffgehalt der Aschenproben kann bei der Destillation mit Perchlorsäure zur Entwicklung freien Chlorgases führen, das, wenn es in die Vorlage gelangt, bei der darauffolgenden Titration die Erkennung des Umschlages erschwert. Gleichzeitig reagiert der in den Destillationsweg eingebrachte blanke Silberdraht mit dem aus etwa vorhandenen Sulfiden (die wir in der Tat sehr häufig durch die Braunfärbung des Silbers feststellen konnten) in Freiheit gesetzten Schwefelwasserstoff. Das zur Zurückhaltung der Chloride stets zum Destillationsgut zugesetzte Silbersulfat ist nicht imstande, eine Zersetzung der Sulfide zu verhindern.

Das Einbringen der Proben erfolgt mittels eines langstieligen weiten Trichters (durch Öffnen des Stopfens St in den Reaktionsraum B). Die Substanz wird mit reinstem, redestilliertem Wasser nachgespült.

Beim Eindampfen der alkalischen Destillate ist darauf zu achten, daß die Kohlensäure der Luft bzw. der Verbrennungsgase des zur Beheizung des Wasserbades verwendeten Brenners den geringen Laugenüberschuß nicht neutralisiert. (Da die Alkalität der einzelnen Fraktionen durch geringen Phenolphthaleinzusatz kenntlich gemacht wurde, ist dies an der Entfärbung des Indikators leicht zu beobachten.) Dies erreichten wir durch Arbeiten unter gut ziehender Kapelle. Die Titrationen wurden, wie schon ausführlichst beschrieben, in Eprouvetten mit winkelig abgebogenem Kugelrührstab durchgeführt. Die von uns beschriebene „Kombinationstitration" gestattet, wie Tabelle 1 zeigt, auch noch sehr kleine Fluormengen bei geringem Verbrauch an Maßflüssigkeit relativ genau zu bestimmen. So konnten wir den Fluorgehalt des Zahnmaterials mit einem Fehler von $\pm 3\%$ erfassen. Die größere Ungenauigkeit ist durch die Vorbereitungsarbeiten, wie Trocknen und Verglühen der organischen Substanz, bedingt.

Bei der Untersuchung von Menschenzähnen konnten wir sogar noch wesentlich kleinere Fluormengen mit Hilfe dieser neuen Methode quantitativ ermitteln. Allerdings war dazu eine Eingabelung der Farbe des Umschlagstonwertes der Hauptprobe (aus der Hauptdestillation D) bei der Titration mit Thoriumnitrat zwischen die Umschlagstöne der

ersten Leerprobe (L_1) und den um ein Tröpfchen übertitrierten Titrationsendton der zweiten Leerprobe (L_2) von Vorteil. Dabei mußte der Farbendton von D möglichst mit demjenigen von L_1 übereinstimmen, so daß L_2 gegenüber den beiden erstgenannten Proben noch ganz leicht übertitriert erschien. Solcherart konnten bei einiger Übung noch reproduzierbare Werte auch aus wenigen Hundertstel Milliliter Verbrauchsdifferenz (a—b) erhalten werden. Die so erfaßbare Absolutmenge an Fluor liegt dann bei einigen Zehntel Gamma. Die Ergebnisse der Fluorgehaltsbestimmungen in gesunden und kariösen Menschenzähnen werden demnächst von Herrn Prof. Dr. *F. Driak*, dem Vorstand des zahnärztlichen Institutes der Universität Wien, in dessen Auftrag diese Untersuchungen durchgeführt wurden, in einer klinischen Zeitschrift veröffentlicht werden.

Besprechung und Zusammenfassung der Ergebnisse.

Betrachtet man Tabelle 2, so zeigen besonders die Glühverluste der Zahnschmelze gesunder und kranker Individuen einen gesetzmäßigen Unterschied. Bei den dreijährigen Jungtieren ist im Falle einer Fluoroseerkrankung der Glühverlust des Zahnschmelzes auf das rund doppelte erhöht. Dies beweist deutlich die bekannte Störung des normalen Reifungsprozesses gesunden Zahnschmelzes, der hauptsächlich in der Ablagerung anorganischer Substanz, so vor allem des Hydroxyl- und Fluorapatits, aus organischer Grundsubstanz besteht. Damit in Zusammenhang dürfte wahrscheinlich auch die große Sprödigkeit des kranken Zahnschmelzes stehen. Die Glühverluste des Zahnbeines haben hingegen keine so markanten Schwankungen aufzuweisen.

Tabelle 2. Glühverluste in %.

	Zahn:			
Bezeichnung	I	II	III (3jährig)	III (8jährig)
GSchS	7,7	—	5,5	—
GSchH	5,5	—	4,6	—
GDK	24,4	—	31,5	—
GDW	36,2	—	37,3	—
FSchS	15,6	12,2	10,8	4,2
FSchH	16,8	15,0	10,3	4,9
FDK	30,8	—	31,6	32,6
FDW	34,2	—	33,4	34,3

Die Fluorwerte der gesunden Zahnteile sind klar differenziert. So besitzt der Schneidenanteil des Schmelzes von Zahn Nr. 1 den höchsten Milligrammprozentgehalt an Fluor (d. h. wahrscheinlich auch die größte Härte); der Schneidenanteil des Zahnes Nr. 3 ist bereits auf rund 62%

dieses Wertes abgesunken. Beim Zahnhals treten bei bedeutend niedrigerem Fluorgehalt ganz ähnliche Erscheinungen auf. Auch der Dentinanteil läßt in seinem Fluorgehalt eine unverkennbare Abhängigkeit von seiner Stellung sowohl im Zahn als auch im Kiefer erkennen. Die an Fluorose erkrankten Zähne sind ebenso wie die zu diesen gehörenden Kieferknochen rund drei- bis viermal fluorreicher als die denselben entsprechenden Zähne sowie die zugehörigen Kieferknochen der gesunden, gleichaltrigen Kontrolltiere. Von den fluorgeschädigten Zähnen eines achtjährigen Rindes wurde nur der Zahn Nr. 3 untersucht, da hier entwicklungsgeschichtlich die ersten Fluorschädigungen eingetreten sind und auch tatsächlich nachgewiesen werden konnten; der Schmelz des Zahnhalses enthält nämlich 55% des Fluorgehaltes der Schneide gegenüber einem Normalverhältnis von 38 bis 39%. Dagegen besitzt der Dentinanteil der Wurzel zwei- bis dreimal mehr Fluor als bei einem gesunden Tier.

Tabelle 3. Übersicht über Fluorgehalt in mg%.

	Zahn:							
Bezeichnung	I		II		III (3jährig)		III (8jährig)	
GSchS	78,9	76,6	—		47,6	47,6	—	
GSchH	30,6	30,0	—		17,8	17,9	—	
GDK	35,0	37,0	—		66,5	66,5	—	
GDW	28,2	28,5	—		33,2	33,6	—	
FSchS	126,7	125,0	131,1		135,6	130,6	41,8	42,7
FSchH	111,0	113,5	85,4	83,1	82,6	82,1	22,5	23,5
FDK	218,4	222,3	—		257,8	256,5	100,0	101,1
FDW	98,7	97,6	—		121,0	120,9	75,7	75,6

Tabelle 4. Fluorgehalt der Unterkieferknochen.

Bezeichnung	Aschegehalt	Fluorgehalt	
	%	%	mg %
Gesunder Unterkieferknochen	63,8	0,055	55,0
	—	0,057	57,0
Kranker Unterkieferknochen	66,6	0,190	190,0
		0,169	169,0

Zusammenfassung.

Mit Hilfe der von uns erst kürzlich ausgearbeiteten Mikromethode gelang es, Fluorbestimmungen in kleinsten Teilen von an Fluorose erkrankten Rinderzähnen und -knochen durchzuführen. Es wurde sowohl

der Zahnschmelz als auch das Zahnbein in je zwei Anteilen untersucht, wodurch sehr interessante Zusammenhänge aufgedeckt werden konnten. Sowohl Zahnschmelz als auch Zahnbein zeigen bei Fluoroseerkrankung eine Erhöhung bis zum Vierfachen des Fluorgehaltes von Zähnen gleichaltriger, gesunder Versuchstiere. Schon die deutliche Erhöhung des Glühverlustes des Zahnschmelzes gibt einen sicheren Hinweis auf die Störung des normalen Reifungsprozesses des Schmelzes bei der Fluoroseerkrankung. Die Verwendung der von uns erstmalig in Gebrauch genommenen Silberspirale bei der Destillation hat sich hierbei nicht nur zur Zurückhaltung von Schwefelwasserstoff, sondern auch von freiem Chlor bestens bewährt. Sonstige Störungen waren zufolge der kleinen Einwaage (Mikroeinwaage) nicht zu beobachten. Der relative Fehler bei Doppelbestimmungen betrug weniger als $\pm 3\%$.

Summary.

With the aid of the micromethod recently worked out by the authors, it was possible to make fluorine determinations in small parts of the teeth and bones of cattle suffering from fluorosis. The enamel and also the dentine were each examined in two parts, and very interesting relationships were uncovered. In fluorosis, both the enamel and the dentine showed as much as a four-fold increase in the fluorine content over the teeth of healthy control animals of the same age. Even the marked rise in the ignition loss of the enamel gives a definite indication of the disturbance in the normal maturation process of the enamel when the animal is suffering from fluorosis. The use of the silver spiral in the distillation, a device first employed by the authors, has given excellent service in retaining not only hydrogen sulfide but also free chlorine. Because of the small sample used (microsamples) other interferences were not observed. In duplicate determinations, the relative error was less than $\pm 3\%$.

Résumé.

Au moyen de la microméthode récemment élaborée par les auteurs, on a réussi à faire des dosages de fluor, à l'état de trace, dans les dents et les os des bestiaux atteints de fluorose. On a fait une double recherche, aussi bien dans l'émail que dans le dentine avec laquelle on a pu découvrir des relations intéressantes. Aussi bien dans un cas que dans l'autre, la fluorose montre une élévation de la teneur en fluor dans les dents, allant jusqu'à 4 fois, par rapport aux animaux en bonne santé et de même âge. Déjà l'élévation nette de la perte au rouge de l'émail donne une indication certaine sur l'interruption du processus normal de développement de l'émail au cours de la fluorose. L'emploi de spirale d'argent proposée par les auteurs pour la première fois au cours de la distillation est recommandable, non seulement pour fixer l'hydrogène sulfuré, mais aussi pour le chlore libre. On n'observa pas d'autres troubles en raison de la prise d'essai très petite (micropesée). L'erreur relative pour un dosage en double reste inférieure à $\pm 3\%$.

Literatur.

[1] *H. Schäfer*, Chem. Ztg. **75**, 48 (1951).
[2] *H. Ballczo* und *O. Kaufmann*, Mikrochem. **38**, 237 (1951).

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern.

Die percuprimetrische Titration von normalen und pathologischen Serumeiweißen.

Von

G. Beck.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. Oktober 1951.)

Wie in einer früheren Mitteilung gezeigt wurde[1], werden die Proteine in alkalischer Lösung von Kaliumcupri-3-perjodat in charakteristischer Weise abgebaut, und zwar so, daß zuerst die Cysteingruppen sehr rasch oxydiert werden, dann etwas langsamer die Biuretgruppen, worauf der kolloidale Charakter der Lösungen verschwindet und mit Sulfosalicylsäure keine Fällungen mehr auftreten. Dies ist ein Zeichen, daß die Eiweiße oxydativ abgebaut wurden, intermediär wahrscheinlich zu Oxysäuren. Da die verschiedenen Proteine aus ganz verschiedenen Komponenten zusammengesetzt sind, so geben sie bei der zeitlich differenzierten percuprimetrischen Titration auch verschiedene charakteristische Zeitreaktionskurven.

Es war nun zu erwarten, daß die Globuline und Albumine aus Blutseren verschiedener Krankheitszustände auch Kurvenbilder mit charakteristischen Abweichungen vom normalen Typus aufweisen würden. Für die Untersuchungen wurde 1 ml Blutserum mit 12,5 ml 22%iger Natriumsulfatlösung versetzt, die ausgefallenen Globuline scharf abzentrifugiert, je nach deren Menge 2- bis 3mal mit Natriumsulfatlösung ausgewaschen, die Globuline in 3%iger Kalilauge gelöst und auf 50 ml verdünnt. Die vereinigten Filtrate wurden mit 2 ml 10%iger Natriumwolframat ösung versetzt und mit 2 ml $^2/_3$-n Schwefelsäure angesäuert. Die ausgefallenen Albumine wurden abzentrifugiert, mit Wasser, das etwas Natriumsulfat enthielt, dreimal ausgewaschen, um kolloidale Auflösung zu verhindern, mit 3%iger Kalilauge gelöst und auf 50 ml aufgefüllt. Den Standardlösungen wurden für jeden Versuch 12,5 ml, entsprechend 0,25 ml Serum, entnommen, mit 5 ml 20%iger Kalilauge (5 ml Wasser und 5 Plätzchen

Kaliumhydroxyd) versetzt und sukzessive 0,2 ml einer n/100 Kaliumcupri-3-perjodatlösung eingespritzt und jedesmal die Zeit bis zum Farbumschlag gestoppt, wobei die Temperatur der Lösung konstant auf 28° gehalten wurde. Im Anfangsstadium der Titration werden die Lösungen violett infolge der Biuretreaktion, die Farbe geht allmählich in Blaulila und schließlich in Blau über. Dieser Punkt gibt die Biuretzahl des betreffenden Globulins oder Albumins. Er kann auf 0,2 bis 0,4 ml genau geschätzt werden. Die klare blaue Lösung wird bei weiterem Zusatz von Titrierflüssigkeit immer dunkler blau bis bei einem zweiten bestimmten Punkt eine Trübung durch sich ausscheidende basische Kupfersalze einsetzt. Dies ist sicherlich dann der Fall, wenn die aus den Aminosäuren entstandenen Oxysäuren und die prosthetischen Zuckergruppen weiter oxydativ abgebaut sind und das Kupfer nicht mehr komplex in Lösung gehalten werden kann. Die Strecke vom Biuretpunkt bis zum Trübungspunkt ist u. a. auch ein Maß für die in den Proteinen vorhandenen prosthetischen Zuckergruppen (nicht zu verwechseln mit dem Blutzucker, der durch Auswaschen der Eiweißniederschläge entfernt werden muß). Normalerweise liegt der Biuretpunkt für Globuline bei 0,8 bis 1,2 ml, und für Albumine bei 6 bis 7 ml. Zusammen geben sie ein Maß für die im Blut vorhandenen Mengen Eiweiß, vorausgesetzt, daß unter normalen Verhältnissen pro Gewichtseinheit Protein immer gleichviel Biuretgruppen vorhanden seien. Bei pathologischen Fällen kann dieses Verhältnis stark schwanken. Der Trübungspunkt liegt normalerweise für Globuline bei 2,4 bis 2,6 ml und für Albumine bei 10 bis 12 ml. Bei pathologischen Seren kann der Trübungspunkt aber viel näher beim Biuretpunkt liegen, ja sogar vor dem Biuretpunkt erscheinen (vgl. Fall 18, Serum eines Krebskranken). Das würde bedeuten, daß solche Proteine sehr wenig prosthetischen Zucker besitzen, was natürlich ihre Eigenschaften verändern muß. Im allgemeinen zeigen die Albumine auch bei krankhaften Zuständen keine starken Abweichungen mit Ausnahme des Falles 7 mit einer Nephrose und des Falles 12 mit einem Oesophaguscarcinom. Hingegen zeigen die Globuline je nach der Krankheit ganz verschiedenartige Kurvenbilder, so daß man beinahe versucht wäre von einer chemischen Diagnostik zu sprechen. Die Kurvenbilder geben auch einen gewissen Einblick in die Konstitution der Proteine und worin die Abweichungen bei krankhaften Zuständen bestehen können. Im allgemeinen zeigen die Globuline bei 1 bis 2 ml ein mehr oder weniger ausgesprochenes Maximum, wie übrigens auch die Albumine. Man muß annehmen, daß die Biuretgruppen der Proteine das Perjodat aus dem Cu^{III}-Komplex verdrängen, und daß es zur Bildung von Komplexen des dreiwertigen Kupfers mit Biuret kommt. Diese zerfallen durch intramolekulare Reduktions- und Oxydationsvorgänge in meßbaren Zeitintervallen. Es scheint nun, daß sich am Anfang der Titration stabilere Biuretkomplexe bilden, die daher langsamer zerfallen als die nachher

folgenden. Es könnte sich z. B. um Biuretgruppen von Monoaminodicarbonsäuren, also um Glutaminylverbindungen handeln. In der Tat zeigt das glutaminreiche Casein dieses Maximum gleich am Anfang der Titration (vgl. Kurve 24) von 0 bis 1 ml, was $^1/_6$ bis $^1/_7$ bis zum Biuretpunkt 6,6 ausmacht. Das Casein seinerseits enthält zirka 15% Glutaminsäure, also zwischen $^1/_6$ bis $^1/_7$ in guter Übereinstimmung mit obigem

Tabelle 1. Eiweißgehalt des Serums in g%. Anteil des Globulins und des Albumins in %.

	% Glb.	% Alb.	g% Eiw.	Biuretp.		Trübungsp.		T — B	
				Glb.	Alb.	Glb.	Alb.	Glb.	Alb.
1. Lungentumor	55	45	7,7	3,4	6,2				
2. Knochenmyelom	80	20	8,8	5,6	5,0				
3. Plasmazellenleukämie	45	55	—	1,0	6,0				
4. Latente infektiöse Epilepsie	33	67	8,8	2,4	6,8				
5. Arteriosklerose	55	45	7,8	1,0	7,2				
6. Nephrose	67	33	4,1	1,8	4,0				
7. Nephrotisches Syndrom	74	26	4,4	1,2	0,8				
8. Sarkom Oberschenkel	60	40	5,8	0,6	5,4				
9. Diabetes mellitus	51	49	7,8	1,8	7,0				
10. Polyarthritis	54	46	7,4	2,2	6,8	3,4	—	1,2	
11. Bronchuscarcinom, kleinzellig				2,8	5,6	3,6	6,8	0,8	1,0
12. Oesophaguscarcinom, klein				0,8	4,0	2,2	4,2	0,4	0,2
13. Brustkrebs, rezidive Metastasen	55	45	7,1	2,0	7,0	3,6	7,4	1,6	0,4
14. Schilddrüsencarcinom, rezidive Metastasen				2,6	5,6	4,4	7,8	1,8	2,2
15. Larynxcarcinom, bestrahlt, verschwunden				1,2	5,4				
16. Mundbodencarcinom				1,2	5,4	3,4	8,6	2,2	3,2
17. Kleines osteolytisches Carcinom, Wirbel				0,4	6,0	1,4	6,2	1,0	0,2
18. Mediastinaltumor, faustgroß				0,4	7,0	2,0	4,8	1,6	— 2,2
19. Normal	66	33	7,5	0,8	7,2	2,5	11,0	1,7	3,8
20. Lungentuberkulose	44	56	7,4	1,2	7,0	3,2	12,0	2,0	5
21. Spondylitistuberkulose + Meningitistuberkulose	50	50	7,0	1,4	6,8	4,0	11,4	2,6	4,6
22. Doppelseitige kavernöse Lungentuberkulose	39	61	8,0	2,2	7,2	3,8	11,0	1,6	3,8
23. Doppelseitige kavernöse exsudative Lungentuberkulose	59	41	7,7	2,0	6,8	3,8	11,0	1,8	4,2
24. Casein			8		6,6		11,4		4,8
25. Paracasein			8		2,8				
26. Gelatine			8		8,6		18		9,4
27. Gliadin			8		6,2				

Befund. In der früheren Mitteilung kam dieses Maximum nicht so auffällig zum Vorschein, da nur 1 bzw. 5 mg Casein titriert wurde, während hier 20 mg angewandt wurden. Je größer die Menge des zur Titration verwendeten Proteins ist, desto feinere Details kommen bei der Titration zum Vorschein, wenn man immer 0,2 ml Reagens zusetzt.

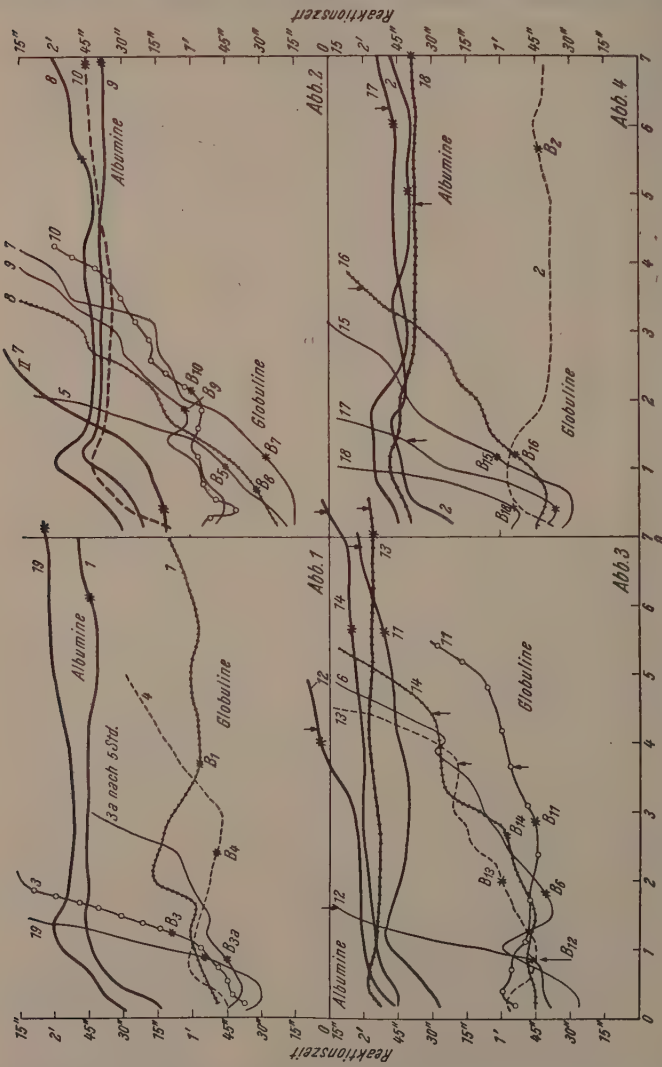
Tabelle 2. Quotienten aus Proteinmenge und Biuretzahl.

Nr. von Tab. 2	g % Albumin	B. Z.	Quot.	g % Globulin	B. Z.	Quot.
1.	3,5	6,2	0,6	4,2	3,4	1,2
2.	1,76	5,0	0,37	6,0	5,6	1,1
3.	2,9	6,0	0,46	5,9	1,0	5,9
4.	5,9	6,8	0,86	2,9	2,4	1,2
5.	3,5	7,2	0,5	4,3	1,0	4,3
6.	1,4	4,2	0,35	2,7	1,8	1,5
7.	1,1	0,2	5,5	3,3	1,2	2,7
8.	2,3	5,4	0,43	3,5	0,6	0,6
9.	3,9	4,0	1,0	3,9	2,0	2
10.	3,4	6,8	0,5	4,0	2,2	1,9
13.	3,3	9,0	0,37	3,8	2,0	1,9
19.	5,4	7,2	0,7	2,7	0,8	3,4
20.	4,1	7,0	0,6	3,3	1,2	2,75
21.	3,5	6,8	0,5	3,5	1,4	2,5
22.	4,9	7,2	0,7	3,1	2,2	1,4
23.	3,2	6,8	0,47	4,5	2,0	2,2
24.	8,0	6,6	1,2			

Die Differenz vom Biuretpunkt zum Trübungspunkt liegt normalerweise und in vielen pathologischen Fällen zwischen 4 und 5 und ist bei dem bis jetzt untersuchten Material nur bei Krebskranken auffallend klein, zwischen 0,2 und 1 ml oder ist sogar negativ (Fall 18). Das bedeutet, daß die Trübung erscheint, bevor die violette Biuretfarbe verschwunden ist. Es müssen also in diesen Proteinen ganz abweichende Konstitutionen vorliegen, wie das Fehlen von Glykoproteinen u. a. Casein, das keine prosthetischen Zuckergruppen besitzt, weist allerdings auch eine Differenz von 4,8 auf. Es müssen also noch andere Ursachen vorliegen. Denn auch Gelatine, die keinen Zucker enthält, hat einen Biuretpunkt von 8,6 und einen Trübungspunkt von 18. Sie besitzt ebenfalls am Anfang ein ausgesprochenes Maximum, das nur zum Teil von Glutaminsäure, die hier sehr spärlich vertreten ist (zirka 1%), vielmehr aber von Arginin- und Asparaginsäure-Komplexen herrühren kann. Beim Paracasein ist das Maximum gegenüber dem Casein stark abgeflacht. Gliadin, das je nach Herkunft 30 bis 40% Glutaminsäure enthält, zeigt auch am Anfang ein breites, flaches Maximum (Abb. 5).

Einen weiteren charakteristischen Wert liefert der Quotient der Biuretzahl und der Menge des Aminostickstoffes. Für eine Aminosäure

ist er gleich Null, für ein Dipeptid aus Monoaminocarbonsäuren $^1/_2$, für ein Tripeptid $^2/_3$ usw. und für ein Protein, wo alle Aminogruppen in die



Zugesetzte ml n/100 $K_7[Cu(JO_6)_2]$.

Zugesetzte ml n/100 $K_7[Cu(JO_6)_2]$.

Abb. 1—4. Kurvenverlauf bei der differenzierten percuprimetrischen Titration von Globulinen und Albuminen.

Biuretform übergeführt sind gleich 1. Da die Aminostickstoffmenge der untersuchten Serumproteine nicht bekannt ist, wurden in Tabelle 2 die Mengen des Globulins und Albumins, wie sie aus Tabelle 1, Kolonne I,

II und III berechnet werden können, eingesetzt. Für Casein (24) erhält man aus 8 g% und der Biuretzahl 6,6 den Wert 1,2, für Normalserum (19)

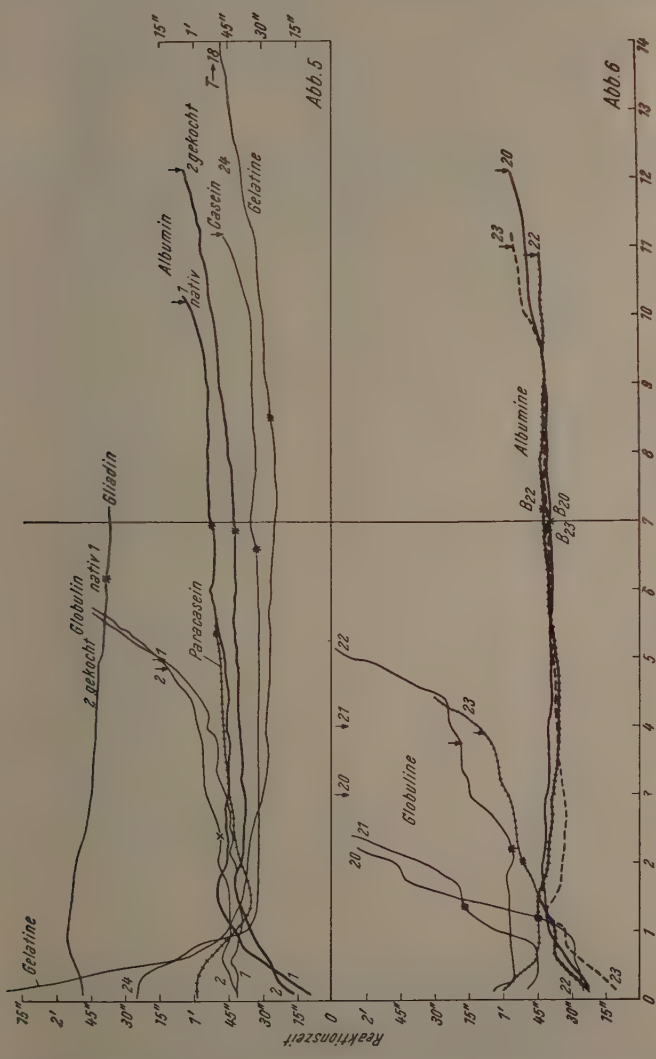


Abb. 5 und 6. Kurvenverlauf bei der differenzierten percuprimetrischen Titration von Globulinen und Albuminen.

aus 5,4 g% Albumin und der Biuretzahl 7,2 den Wert 0,7 und für Globulin 2,7/0,8 den Wert 3,4. Bei pathologischen Seren liegen die Werte allgemein tiefer. Das würde bedeuten, daß diese Proteine pro Gewichts-

einheit durch weniger Biuretgruppen verknüpft sind und ihr chemischer Bau verändert ist.

In den Abbildungen 1 bis 4 sind die Kurven der Albumine der Übersicht halber um eine Minute nach oben verschoben. Die Sternchen * bezeichnen die Lage der Biuretpunkte und die Pfeile ↓ die der Trübungspunkte. Die Globuline aus Seren von Krebskranken (Nr. 11 bis 18) weisen je nach der Schwere des Falles am Anfang ein Maximum auf, dem sich ein flaches Minimum anschließt, dem nach einem gewissen Anstieg eine zweite flache Strecke folgt, z. B. bei Fall 11 von 3 bis 4,5 ml, bei Fall 14 von 3,4 bis 4,4 ml, bei Fall 15 von 1,8 bis 2,4 ml, bei Fall 16 von 1,4 bis 1,8 ml. Nur Fall 12 zeigt fast normales Verhalten. Das kleine Oesophaguscarcinom war durch Röntgenbestrahlung verschwunden, aber die Differenz von Trübungspunkt zu Biuretpunkt ist wie bei allen Krebskranken sehr klein. Bei den Globulinen von Tuberkulösen bemerken wir dagegen am Anfang der Kurve ein wannenförmiges Minimum, dann einen Anstieg, gefolgt von einem zweiten flacheren Teil. Ganz ausgeprägte spitze Maxima weisen die Globulinkurven eines an Nephrose Erkrankten (Fall 7) und eines Diabetikers (Fall 9) auf, während bei einem Fall von Polyarthritis (10) gerade das Umgekehrte, ein schmales Minimum vorliegt. Sehr auffällig sind die Maxima von Fall 2 (Knochenmyelom) und Fall 1 (Lungentumor), beide mit stark vermehrten Globulinen.

Die Schwere des Krankheitsfalles geht auch angenähert aus dem Kurvenverlauf hervor. So ist Nr. 23 von den vier Tuberkulosekranken Nr. 20 bis 23 der schwerste, Nr. 22 schwerer als 20 und 21. Von den Krebskranken Nr. 11 bis 18 weist Nr. 11 als gefährlichster Fall die stärksten Abweichungen von der Normalen im Verlauf der Kurve auf.

Von den Kurven der Albumine wurden verschiedene der Übersicht wegen weggelassen, da sie alle fast dieselbe Lage aufweisen. Es wurde auch der Einfluß der Hitzekoagulation untersucht. Die neutrale Lösung von Globulin und von Albumin wurde zum Kochen erhitzt und in gleicher Weise titriert wie die nativen Proteine. Wie aus Abb. 5 hervorgeht, sind die Unterschiede sehr gering. Bei den Globulinen wurde die Lösung nur auf 25 ml verdünnt statt auf 50, und davon wie sonst 12,5 ml entnommen, so daß die doppelte Menge Protein zur Titration kam.

Zusammenfassung.

Es wurden die Globuline und Albumine aus normalen und pathologischen Blutseren percuprimetrisch titriert. Dabei wurden Zeit-Reaktionskurven erhalten, die bei krankhaften Zuständen zum Teil charakteristische Abweichungen vom normalen Kurvenverlauf zeigen. Andere Merkmale wie die Biuretzahl und die Trübungszahl wurden zur Charakterisierung herangezogen.

Summary.

The globulins and albumins from normal and pathological blood sera were titrated percuprimetrically. Time-reaction curves were thus obtained, which for diseased states show deviations, in part characteristic, from the normal course of the curve. Other criteria, such as biuret number and turbidity number, were used for characterization.

Résumé.

On titre par voie percuprimétrique, les globulines et les albumines des serums sanguins normaux et pathologiques. On obtient alors des courbes de réaction en fonction du temps. Elles montrent, pendant la maladie, des déviations caractéristiques par rapport aux courbes normales. On en déduit la caractérisation d'autres faits dignes de remarque, comme l'indice de biuret et l'indice de trouble.

Literatur.

[1] *G. Beck*, Mikrochem. **38**, 1 (1951).

Aus dem Mikroanalytischen Laboratorium der Pharmazeutischen Abteilung der CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

Prozenttabellen organischer Verbindungen.

Von

Heinrich Gysel.

(Eingelangt am 15. Oktober 1951.)

Die große Zahl analytischer Resultate, die täglich auf den verschiedenen chemischen Arbeitsgebieten erhalten wird, muß auch ausgewertet werden. Dazu gehört die Berechnung der prozentmäßigen Zusammensetzung aller vermutlichen oder theoretisch möglichen Formeln der analysierten Verbindung. Nach dieser zeitraubenden Vorarbeit sind die errechneten Werte mit den analytischen Resultaten zu vergleichen. Eine systematische Berechnung der prozentualen Zusammensetzung der organischen Verbindungen mit den wichtigsten Elementen C, H, O und N war naheliegend und ist daher schon lange von *M. M. Richter* durchgeführt und im Jahre 1912 veröffentlicht worden[1]. Leider sind diese Tabellen den heutigen Anforderungen nicht mehr gewachsen, sie sind zu ungenau und zu wenig umfassend. Im Jahre 1943 veröffentlichte *Clark*[2] einige sehr genaue Prozenttafeln, aber nur für ein sehr kleines Gebiet (C_{15}—C_{32}) und nur für einen Verbindungstyp (C—H—O).

Ein modernes Prozenttabellen-Werk hat zahlreichen Anforderungen zu entsprechen. Es muß sehr genau und sehr zuverlässig sein, dann soll es alle wünschenswerten Daten enthalten und zwar von möglichst vielen Formeln, ungeachtet der Verbindungstypen und deren Molekülgröße. Zudem soll es noch ein Hilfsmittel für weitere Berechnungen sein (z. B. des theoretischen Prozentgehaltes von Molekülen an generellen Gruppen).

Die Arbeit, die für die Berechnungen, Zusammenstellungen und Kontrollen eines solchen Werkes erforderlich ist, wirkte bis anhin so abschreckend, daß der große Mangel an derartigen Prozenttabellen bis heute nicht behoben wurde. Da wir demnächst neue Tabellen herausgeben werden[3], seien die Anforderungen, welche heute an ein solches Hilfsmittel der Analytik zu stellen sind, einer kritischen Betrachtung unterzogen.

Die Genauigkeit.

Als Grundlage für die Berechnung der Molekulargewichte und der Prozentwerte sind die zuletzt veröffentlichten Atomgewichte zu verwenden, welche übrigens seit Jahren nicht mehr geändert werden mußten, d. h. für

$$C = 12{,}010,$$
$$H = 1{,}008,$$
$$N = 14{,}008.$$

Die Prozentwerte der verschiedenen Elemente einer Verbindung sind auf drei Dezimalstellen zu berechnen und auf zwei Dezimalstellen auf-, respektive abzurunden. Die Genauigkeit der angegebenen Prozentwerte beträgt dann $\pm$ 0,005% und steht im Einklang mit der Genauigkeit der analytischen Methoden. In gleicher Weise sind die Molekulargewichte auf zwei Dezimalstellen anzugeben, die Abweichung beträgt dann nicht mehr als $\pm$ 0,005 Einheiten.

Anzugebende Werte.

Für die Verbindungen müssen in den Tabellen die Prozentwerte aller darin vorkommenden Elemente angeführt werden, so auch die Sauerstoffwerte, da seit einigen Jahren eine gute und leistungsfähige Sauerstoff-Bestimmungsmethode existiert[4]. Die Anführung des theoretischen Sauerstoffgehaltes in den Tabellen ermöglicht es dem Tabellenbenützer zudem, die Summenkontrolle durchzuführen.

Umfang.

Den heutigen Bedürfnissen entsprechend dürfte die Vorberechnung der wichtigsten Verbindungstypen der organischen Chemie (C—H, C—H—O, C—H—N, C—H—O—N) genügen, sofern sie die Prozentwerte bis zu Molekülgrößen von 50 Kohlenstoff-, 10 bis 12 Sauerstoff- und 6 bis 8 Stickstoffatomen erfaßt. Auf die Berechnung noch höherer Werte wird verzichtet werden müssen, da sich der Umfang des Tabellenwerkes sonst unmäßig vergrößern würde.

Die Zuverlässigkeit.

Die Richtigkeit der einzelnen Zahlenwerte bedingt den Wert des ganzen Tabellenwerkes. Die berechneten Werte sind daher mehrfachen Kontrollen folgender Art zu unterwerfen:

a) *Summenkontrolle.* Die Summe sämtlicher Prozentwerte der Elemente einer Verbindung muß 100,00 $\pm$ 0,01% betragen.

b) *Vergleichskontrolle der Molekulargewichte benachbarter Formeln innerhalb der einzelnen Formelgruppen.* Die Differenz der Molekulargewichte aufeinanderfolgender Verbindungen muß dem einfachen oder doppelten

Atomgewicht des mutierenden Atoms entsprechen, je nachdem ob das wechselnde Atom eine geradzahlige oder ungeradzahlige Anzahl Valenzen besitzt. Wenn z. B. die Sauerstoffatome zunehmen, muß die Molekulargewichtsdifferenz 16,000 sein. Nehmen aber die Wasserstoffatome oder Stickstoffatome in der Verbindung zu, dann ist die Differenz 2,016 respektive 28,016, denn wir müssen je zwei Atome des gleichen mit ungeradzahligen Valenzen gekennzeichneten Elementes zum Molekül zufügen, damit die Geradzahligkeit der Valenzen im gesamten Molekül erhalten bleibt.

c) *Vergleichskontrolle der Molekulargewichte verschiedener Formelgruppen.* Da die Möglichkeit besteht, daß ganze Formelgruppen falsche Werte aufweisen könnten, so sind auch die Molekulargewichte verschiedener Gruppen miteinander zu vergleichen. Dies kann so geschehen, daß man Molekulargewichte solcher Gruppen vergleicht, deren Molekulargewichts-Differenz eine möglichst kleine oder einfache Zahl ist. (Z. B.: $C_{12}H_{12}O_1N_{2-8}$ kann mit den Gruppen $C_{12}H_{10}O_1N_{2-8}$ und $C_{12}H_{12}O_2N_{2-8}$ verglichen werden. Die Differenzen müssen in diesem Falle je 2,016 oder je 16,000 betragen). Diese scheinbar entbehrliche Kontrolle ist sehr wichtig, um eventuell an sich richtig berechnete Gruppen, die falsch eingeordnet wurden, festzustellen. Die beiden bereits beschriebenen Kontrollen a und b werden stimmen und nur die Kontrolle c ist wirksam. Es gibt noch zwei weitere Fehlermöglichkeiten, die nur durch diese Kontrolle erfaßt werden. Wird nämlich bei der Berechnung der Formeln versehentlich eine falsche Anzahl Atome eingesetzt (z. B. für O_2 nur 16,000 statt 32,000) oder gar mit einem falschen Atomgewichts-Vielfachen gerechnet (z. B. $C_{19} = 218{,}190$ statt 228,190), so liegt wieder der gleiche Fall vor.

d) *Kontrolle der Prozentwerte aller gleichen Elemente innerhalb der betreffenden Gruppe.* Es handelt sich um eine Kontrolle, ob sich die Prozentwerte des gleichen Elementes innerhalb der Gruppe in der *gleichen Richtung* und *stetig zunehmend* oder *stetig abnehmend* verändern. Diese Kontrolle dient dazu, um festzustellen, ob z. B. die Reihenfolge der einzelnen angegebenen Prozentwerte nicht geändert wurde, so daß beispielsweise die Elemente, respektive deren Werte, in der Reihenfolge C—H—N—O angeführt sind, statt C—H—O—N. Natürlich werden auf diese Weise auch falsch übertragene Prozentwerte erfaßt.

e) *Kontrolle der Formel-Vielfachen.* Viele der anzuführenden Formeln sind Vielfache von einfacheren Formeln (z. B. $C_6H_8O_2N_4$ ist das Zweifache der Formel $C_3H_4O_1N_2$). Es ist naheliegend, daß bei Berechnungen für ein Tabellenwerk von der Möglichkeit, Summenformeln zu vervielfachen, damit diese nicht völlig neu berechnet werden müssen, Gebrauch gemacht wird, sind doch die Prozentwerte die gleichen und nur das Molekulargewicht muß vervielfacht werden. Dieses Verfahren verlangt aber, daß

die Multiplikationswerte (Molekulargewichte) sowie die Prozentwerte speziell noch einmal auf Rechen- bzw. Übertragungsfehler kontrolliert werden.

Die Benützbarkeit der Prozenttabellen für andere Elemente.

Es ist ohne weiteres möglich, die berechneten Werte für *schwefelhaltige Verbindungen* zu benützen. Die Möglichkeit besteht, weil das Atomgewicht des Schwefels mit 32,066 demjenigen zweier Sauerstoffatome nahezu gleichwertig ist.

$$O_2 : S = 32{,}000 : 32{,}066.$$

Haben wir z. B. die schwefelhaltige Verbindung $C_{18}H_{26}O_4N_2S$, so suchen wir in den Tabellen die Werte der Verbindung $C_{18}H_{26}O_6N_2$. *Die auf diese Weise gefundenen Werte der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff weichen nun von denjenigen, die wir auf Grund der genauen Berechnungen erhalten, nicht oder nur beim Kohlenstoff um ein hundertstel Prozent ab*, beim Vorhandensein mehrerer Schwefelatome sind es einige hundertstel Prozent.

Beispiel:

	% C	% H	% O	% N	% S	Mol.-Gew.
Genau berechnet:						
1. $C_{18}H_{26}O_4N_2S$	58,99	7,15	17,46	7,65	8,75	366,46
Aus den Tabellen:						
2. $C_{18}H_{26}O_6N_2$	59,00	7,15	26,20	7,65	(8,73)	366,40

Die Elemente Sauerstoff und Schwefel kommen normalerweise in einfachen und niederen atomaren Verhältnissen zueinander vor, so daß es sehr leicht ist, aus dem durch obige Substitution erhaltenen fiktiven den wahren Sauerstoffgehalt und zugleich auch den Schwefelgehalt zu errechnen.

Beispiel:

Es soll der Schwefelgehalt der oben angeführten Verbindung $C_{18}H_{26}O_4N_2S$ ermittelt werden. Aus den Tabellen entnehmen wir den Sauerstoffgehalt der Verbindung $C_{18}H_{26}O_6N_2$ (denn wir ersetzen den Schwefel durch zwei Sauerstoffatome). Derselbe beträgt: 26,20%. Dieser Wert setzt sich aus dem effektiven Sauerstoffgehalt ($O_4 = {}^2/_3$ von 26,20%) und dem Schwefelgehalt ($S = O_2 = {}^1/_3$ von 26,20%) zusammen.

Es beträgt der aus den Tabellen ermittelte	Rechnerisch genau ermittelter Wert
Sauerstoffgehalt 17,46%	17,46%
Schwefelgehalt 8,73%	8,75%

Die auf diese Weise ermittelten Sauerstoff- und Schwefelwerte sind also ebenfalls genügend genau.

Wollen wir die kleinen Abweichungen der Prozentwerte beim Kohlenstoff (— 0,01%) und beim Schwefel (+ 0,02%) noch korrigieren, so kann man sich die Regel merken, daß für je ein Schwefelatom der C-Wert um $^1/_{100}$% tiefer liegt, als aus den Tabellen entnommen wird. Der Schwefelgehalt ist pro S-Atom je $^2/_{100}$% höher, als aus den Tabellen eruiert wird.

Auch für einen Teil Brom enthaltender Verbindungen können die Tabellen benützt werden, weil das Atomgewicht des Broms nahezu demjenigen von fünf Sauerstoffatomen gleich ist.

$$Br : O_5 = 79{,}916 : 80{,}000.$$

Bei dieser rechnerischen Substitution darf aber nicht übersehen werden, daß die chemischen Verbindungen eine geradzahlige Anzahl Valenzen besitzen. Wir können also nur zwei Bromatome durch zehn Sauerstoffatome „ersetzen", damit die Geradzahligkeit der Valenzen in der Verbindung erhalten bleibt. Ist das Tabellenwerk genügend umfassend, so wird es trotzdem des öfteren Gelegenheit geben, Bromverbindungen mittels des Tabellenwerkes auszuwerten.

Das folgende Beispiel zeigt diese Verwendungsmöglichkeiten:

	% C	% H	% O	% N	% Br	Mol.-Gew.
Genau berechnete Werte:						
$C_{12}H_{14}O_2N_2Br_2$.	38,12	3,73	8,46	7,41	42,27	378,08
Tabellenwerte:						
$C_{12}H_{14}O_{12}N_2$....	38,10	3,73	50,76	7,41	(42,30)	378,25

„O_{12}" = 50,76% $O_2 = {}^1/_6 = 8{,}46\%$ Sauerstoffgehalt
50,76% — 8,46% = 42,30% Brom.

Das Beispiel zeigt, daß die Wasserstoff- und Stickstoffwerte genau erhalten werden, der Kohlenstoffwert ist um 0,02% zu hoch (pro Bromatom 0,01%).

Entgegen den verschiedenen Angaben in der Literatur (z. B. *Richter*: „Die Prozenttabellen organischer Verbindungen") können die Verhältnisse $J : O_8 = 126{,}92 : 128{,}00$ und $N_5 : Cl_2 = 70{,}040 : 70{,}914$ *nicht* benützt werden, ebensowenig, wie bereits angedeutet, bei Verbindungen mit einer *ungeraden* Anzahl Bromatome. Die Verdopplung der zu „substituierenden" Atome Jod und Chlor führt aber zu viel zu großen Sauerstoff- bzw. Stickstoffzahlen ($J_2 : O_{16}$ und $Cl_4 : N_{10}$). Die Berücksichtigung so hoher Werte setzt einen viel zu großen Umfang des Tabellenwerkes voraus, zudem sind die beiden Proportionen nicht so genau wie beim Schwefel-Sauerstoff-Verhältnis, so daß daraus größere Abweichungen bei den Prozentzahlen resultieren.

Die Anordnung der gesamten Zahlenwerte.

In der *Richter*schen Zusammenstellung der Prozenttabellen sind die Verbindungen nach steigender Molekülgröße geordnet und zwar so, daß in jeder der Hauptgruppen (C—H, C—H—O, C—H—N, C—H—O—N) mit den kleinsten Molekülen beginnend (z. B. $C_1H_1O_1N_1$), die Verbindungen mit steigendem Stickstoff-, Sauerstoff-, Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt geordnet wurden. Diese Anordnung hat sich bei häufiger und vielseitiger Beanspruchung als praktisch erwiesen. *F. Kuffner* und *W. Gruber*[5] machten allerdings andere Erfahrungen, ihre Darstellung hat aber verschiedene Nachteile.

a) Nur wenn die Grundformel bereits gefunden ist, sind in den *Kuffner-Gruber*schen Tabellen die Homologen derselben spielend leicht zu finden. Um aber die Grundformel selber zu finden, müssen erst die Tafeln der entsprechenden Atomgruppe (z. B. N_2O_5) hervorgesucht werden, worauf erst in diesen Formeltafeln diejenige mit der gewünschten Formel zu finden ist. Die empfohlene Gliederung der Prozenttafeln scheint uns nicht nur weniger handlich, sondern auch weniger übersichtlich. Die Erfahrung zeigt, daß, wenn Analysen-Resultate einer Substanz nicht den Werten der erwarteten hypothetischen Formel entsprechen, diese Substanz selten ein Homologes der vermuteten Verbindung ist. Hat sich das Analysenpräparat beispielsweise bei den Reinigungsprozessen verändert (Wasseraufnahme, Wasserabgabe, Kohlensäureabspaltung oder Aufnahme von organischem Kristall-Lösungsmittel), so ist diese Änderung nicht im Homologen-Verhältnis, so wenig wie bei unerwünschtem Reaktionsverlauf das neue Produkt. Jede über die Homologen-Stufe hinausgehende Veränderung des Moleküls verlangt aber wieder, daß in den Prozenttabellen von *Kuffner* und *Gruber* die neuen Sauerstoff-Stickstoff-Gruppentafeln, und unter diesen die Formeltafeln mit der neuen Formel hervorgesucht werden müssen.

b) Der Sauerstoffgehalt ist in den *Kuffner-Gruber*schen Tafeln nicht angeführt. Bei Sauerstoffbestimmungen ist das ein Mangel. Bedauerlich ist, daß dadurch jede Kontrollmöglichkeit der angeführten Prozentwerte (Summenkontrolle) verunmöglicht wird.

Die neuen „Prozenttabellen organischer Verbindungen".

Zur Zusammenstellung der gesamten Formeln, des „Formelskelettes" wurden die Werke von *Richter*[1], *Beilstein*[6] und *Stelzner*[7] benützt. Die in diesen Werken angeführten Verbindungen sind in dem neuen Prozenttabellen-Werk erfaßt. Insgesamt werden 70000 Summenformeln angeführt.

Obwohl die Berechnungen einwandfrei waren, wurden weitere Kontrollen notwendig. Die Vergleichskontrolle des Berechnungsmanuskriptes

mit dem druckfertigen Manuskript mußte mehrmals wiederholt werden, da sich immer wieder Übermittlungsfehler einschlichen*, **.

Die Probeabzüge der Druckerei wurden mit Hilfe des Berechnungsmanuskriptes und des druckfertigen Manuskriptes kontrolliert. (Auch beim Setzen des Drucksatzes schlichen sich wieder viele Übermittlungsfehler, bedingt durch die phonetischen Schwierigkeiten, in die Tabellen ein.)

Hilfstabellen.

Das Tabellenwerk soll zugleich ein Hilfsmittel zur Berechnung weiterer Formeln und Werte sein, die in den Tabellen nicht angeführt sind. Um nun diese Berechnungen zu erleichtern, enthält das Werk noch folgende Hilfstabellen: Atomgewichte und deren Vielfache aller wichtigen, in organischen Verbindungen vorkommenden Elemente. Verbindungsgewichte und deren Vielfache der wichtigsten Radikale. In Verbindung mit dem in den Tabellen angeführten Molekulargewicht ist es sehr leicht möglich, den Prozentanteil des Radikals am Molekülaufbau zu errechnen.

Für die Berechnung oder Nachkontrolle analytischer Resultate dienen eine Gruppe weiterer Tabellen***.

Zusammenfassung.

Es wird ein neues Prozenttabellenwerk beschrieben, das die vollständige prozentmäßige Zusammensetzung organisch-chemischer Verbindungen wie auch deren Molekulargewichte angibt. Das Werk umfaßt folgende Typen:

C—H, C—H—O, C—H—N und C—H—O—N.

Die Prozentwerte haben eine Genauigkeit von $\pm$ 0,005%, das Molekulargewicht eine solche von $\pm$ 0,005 Einheiten. Das Werk ist auch für organische Schwefelverbindungen (C—H—S, C—H—O—S, C—H—N—S

* Die deutsche Sprache zeigt, wie übrigens auch die arabische, bei den Zahlen-Übermittlungen die Anomalie, daß bei zweistelligen Zahlen die hintere zuerst abgelesen wird. Auf Grund dieser Anomalie kamen nun viele Übermittlungsfehler vor. Über 80% der gefundenen Fehler zeigten die daraus resultierenden Zahlen-Verwechslungs-Fehler wie z. B. 45 statt 54, 37 statt 73 usw.

** Eine interessante Beobachtung konnte bei der Summenkontrolle gemacht werden. Die entdeckten Fehler zeigten eigenartigerweise häufig Abweichungen von $\pm$ 10,00% oder gelegentlich auch $\pm$ 1,00% (Summe 110,00% oder 90,00% resp. 101,00% oder 99,00%). Diese Fehler zeigten sich bei der „Kontrolle der stetigen Verschiebung der Prozentwerte von Verbindung zu Verbindung" sofort. Die Kontrolle *d* war auch in diesem Falle vorteilhaft.

*** Die Berechnungen wurden auf einer „Madas"-Rechenmaschine der Firma: Additions- und Rechenmaschinen A. G. Zürich, Schweiz, ausgeführt.

und C—H—O—N—S) benützbar, wie auch für einen Teil der Brom enthaltenden Verbindungen und gibt in beiden Fällen ebenfalls sehr genaue Werte. Die Formeln sind bis zu 50 Kohlenstoff-Atomen, 10 bis 12 Sauerstoff-Atomen und 6 bis 8 Stickstoff-Atomen berechnet worden. Die Zuverlässigkeit der berechneten Werte wird durch ein beschriebenes System von Kontrollen gewährleistet. Zahlreiche Hilfstabellen dienen der Berechnung weiterer Formeln oder zur Berechnung und Nachkontrolle von Analysen-Resultaten.

Summary.

A set of percentage tables is described giving complete composition percentages of organic chemical compounds comprising the types

C—H, C—H—O, C—H—N and C—H—O—N.

The percentages are accurate to $\pm$ 0,005% and the molecular weights to $\pm$ 0,005 units. The work can also be used for organic sulfur compounds (C—H—S, C—H—O—S, C—H—N—S and C—H—O—N—S) and for a part of the compounds containing bromine. In these two cases also very exact values will be found. The formulae are calculated up to 50 carbon atoms, 10–12 oxygen atoms, and 6–8 nitrogen atoms. A checking system is also described by which the dependability of the calculated values can be verified. Many auxiliary tables serve for the calculation of additional formulae and for the calculation and verification of analytical results.

Résumé.

On décrit un nouveau recueil de Tables des compositions centésimales complètes et des poids moléculaires des composés organiques des types:

C—H, C—H—O, C—H—N, C—H—O—N.

Les valeurs centésimales sont calculées à $\pm$ 0,005% près et les poids moléculaires à $\pm$ 0,005 unités près. L'ouvrage s'applique également aux combinaisons organiques du soufre (C—H—S, C—H—O—S, C—H—N—S et C—H—O—N—S) et à une partie de celles du brome et donne dans ces deux cas des valeurs très exactes. Il embrasse les domaines s'élevant jusqu'à 50 atomes de carbone, 10–12 atomes d'oxygène et 6–8 atomes d'azote.

L'exactitude des valeurs est garantie par un système de contrôle qui est décrit. De nombreuses Tables auxiliaires permettent de calculer d'autres formules ainsi que de calculer ou vérifier des résultats d'analyse.

Literatur.

[1] *M. M. Richter*, Sonderdruck aus dem „Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen“: „Prozenttabellen organischer Verbindungen“, Verlag Leopold Voss, Leipzig-Hamburg.

[2] *Clark*, „Semimicro Quantitative Organic Analysis“, 1943, S. 95—112.

[3] *H. Gysel*, „Prozenttabellen organischer Verbindungen“, Verlag Birkhäuser, Basel, Schweiz. (Erscheint November/Dezember 1951.)

[4] *J. Unterzaucher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940).

[5] *Friedrich Kuffner* und *Wilhelm Gruber*, Mikrochem. **36/37**, 1177 (1951).

[6] *Beilstein*, Handbuch der organischen Chemie. Verlag J. Springer, Berlin.

[7] *Stelzner*, „Literatur-Register“. Verlag Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Aus dem Entwicklungslaboratorium der Firma A. Zankl Söhne, Lack- und Farbenwerke, Graz-Gösting.

Über Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. I.

Von

H. Flaschka.

(Eingelangt am 5. November 1951.)

Einleitung.

Für eine Reihe von Metallionen haben *G. Schwarzenbach*[1] und Mitarbeiter makro-maßanalytische Methoden unter Verwendung von Komplexon III (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure)* ausgearbeitet. Diese Verfahren weisen sehr große Vorzüge auf. Die Maßlösung ist titerkonstant und kann durch direkte Einwaage hergestellt werden. Die der Berechnung zugrunde liegenden Reaktionen verlaufen so, daß streng stöchiometrische Faktoren verwendet werden können. Die Endpunktsanzeige ist überaus scharf. Durch die Einführung der Komplexontitration ist für einige Ionen überhaupt erstmalig eine einfache und direkte maßanalytische Bestimmung ermöglicht worden.

Für die Makrobestimmungen sind in den meisten Fällen ziemlich hohe Verdünnungen der zu titrierenden Lösungen vorgeschrieben. Der Gedanke, diese Methoden in den Mikromaßstab zu übertragen, ohne daß besondere Schwierigkeiten hierbei auftreten würden, lag nahe. Im besonderen war dabei zu erhoffen, daß man für einzelne Metalle in die Bereiche jener Mengen würde vorstoßen können, die einerseits mit den üblichen maßanalytischen oder gravimetrischen Verfahren nicht mehr genügend genau zu erfassen sind, anderseits aber für kolorimetrische Messungen noch zu hoch liegen.

Die Erwartungen haben sich über das gehegte Maß hinaus erfüllt. In fast allen untersuchten Fällen stellen die in der vorliegenden Arbeit angegebenen unteren Grenzen keineswegs jene Mengen dar, die noch

* Komplexon III, das Trilon B der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, kommt unter dem Namen „Versene" in USA. auf den Markt. Der Herstellerfirma Bersworth, Framingham, Mass., sei für die Überlassung einer größeren Probemenge herzlichst gedankt.

exakt titriert werden können. Bei Verwendung konzentrierterer Probelösungen und unter Gebrauch einer Technik etwa nach Art der *Kirk*schen[2] Ultramikroanalyse dürften sich Mengen von wenigen Gamma, ja in einzelnen Fällen sogar Bruchteile eines Gamma sicherlich befriedigend genau titrieren lassen.

Auf die Grundlagen der Titration mit Komplexon III soll hier nicht näher eingegangen werden, da *G. Schwarzenbach* darüber bereits ausführlich publiziert hat*. Die analytische Anwendung ist in den meisten Arbeiten nur kurz gestreift. Eine zusammenfassende Darstellung findet sich in einer Druckschrift der Firma Siegfried (Zofingen, Schweiz). Beleganalysen sind nur selten angegeben, was insofern bedauerlich ist, als dem Leser die überaus große Exaktheit nicht augenfällig wird. Außer von *Schwarzenbach* und seiner Schule wurde Komplexon III von *R. Pribil*[3] und Mitarbeitern zur Ausarbeitung einer Reihe von neuen Titrationsmethoden sowie zu kolorimetrischen Bestimmungen herangezogen.

Allgemeines.

Ehe die Bestimmung der einzelnen Metalle durchbesprochen wird, sei noch einiges von allgemeiner Wichtigkeit vorausgeschickt. Komplexon III bildet unter anderem auch mit Calcium und Magnesium, die häufig als Verunreinigungen angetroffen werden, Komplexe. Bei der Aufbewahrung der Maßlösung ist daher Vorsorge zu treffen, daß Flaschen verwendet werden, die keine Ca- und Mg-Ionen abgeben. Unter Beachtung dieses Umstandes ist die Maßlösung praktisch unbegrenzt haltbar. Anläßlich der Ausarbeitung einer neuen Methode zur Bestimmung von Calcium im Blutserum[4] wurde eine 0,001-m Komplexonlösung in einer zu anderen Zwecken behufs Sterilisation oftmals ausgedämpften Flasche aufbewahrt. Nach drei Monaten zeigte die Lösung gegen eine Magnesiumlösung bekannten Gehaltes keine Abnahme ihres Wirkungswertes. Vorsicht in Hinblick auf Verunreinigungen ist auch für die Aufbewahrung aller anderen Reagenzien (Puffer, Ammoniak usw.) geboten. Auch der Auswahl der Titrationsgefäße ist besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Werden auch nur Spuren von Erdalkalien aus diesen in die Lösung abgegeben, so tritt immer wieder ein rückläufiger Indikatorumschlag auf. Auf diese Tatsache haben schon *Biedermann* und *Schwarzenbach*[5] hingewiesen. Sie ist bei der Titration so geringer Mengen wie im vorliegenden Falle naturgemäß besonders schwerwiegend.

Besondere Beachtung sei auch dem „destillierten Wasser" gewidmet, in dem nur zu oft reichlich Calcium nachgewiesen werden kann. Es hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen, für komplexometrische Mikrotitrationen

* Herrn Prof. Dr. *Schwarzenbach* sei auch an dieser Stelle für eine anregende Korrespondenz bestens gedankt.

„Wofatitwasser" zu gebrauchen. Eine Säule von Wofatit KS* (2 cm Durchmesser und 15 cm Länge) liefert je Stunde ungefähr 300 bis 400 ml einwandfreies Wasser und ist erst nach Durchlauf von zirka 40 bis 50 l wieder zu regenerieren, wenn von käuflichem, destilliertem Wasser ausgegangen wird. Man ist auf diese Art auch die oft vorhandenen Schwermetallspuren (meist Kupfer) los, die auf das als Indikator verwendete Eriochromschwarz T schädlichen Einfluß haben.

Schwierigkeiten mit diesem Indikator, der in alkoholischer oder ammoniakalischer Lösung nur begrenzte Haltbarkeit aufweist, wurden umgangen, indem er in „fester Verdünnung"[6] zur Anwendung gelangte.

Eriochromschwarz T wurde mit getrocknetem Natriumchlorid p. a. 1: 200 feinst verrieben und mit einem kleinen Spatel die nötige Menge je Titration zugefügt. Der Indikator ist so unbegrenzt haltbar. Das Pulver löst sich sofort auf. Auch das Murexid wurde anstatt in gesättigter wäßriger Lösung in derselben Form einer Natriumchloridverdünnung (1: 200) gebraucht.

Die Komplexonmaßlösungen wurden 0,01-m und 0,001-m angesetzt. 3,721 g Komplexon III werden mit Wofatitwasser zu 1 Liter gelöst. Die Lösung ist 0,01-molar und 1 ml davon entspricht 0,01 Millimol eines zwei- oder dreiwertigen Metallions. Die 0,001-molare Lösung wurde durch Verdünnen der obigen Lösung erhalten.

Mit der 0,01-m Lösung wurde aus einer 2-ml-Mikrobürette ($^1/_{100}$-Teilung) titriert. Die 0,001-m Lösung wurde einer 10-ml-Automatbürette mit $^1/_{50}$-Teilung entnommen. Welche Lösung jeweils verwendet wurde, ist in den Tabellen (siehe unten) nicht gesondert angeführt, da es aus der Angabe der verbrauchten Milliliter von selbst hervorgeht (Angabe auf drei bzw. zwei Dezimalstellen).

Die Probelösungen der Metallionen wurden als Makrolösungen hergestellt und ihr Gehalt nach üblichen Verfahren gravimetrisch ermittelt, soweit nicht von der Einwaage einer Urtitersubstanz ausgegangen werden konnte. Ausgangssalze und Arten der Gehaltsermittlung sind unter dem Stichwort „Makrolösung" jeweils kurz angeführt. Von diesen Makrolösungen wurden durch geeignetes Verdünnen mit Wofatitwasser die jeweiligen Mikrolösungen abgeleitet. Bei jedem Ion wurden je 10, 5, 3 und 1 ml (1-ml-*Pregl*-Auswaschpipette) vorgelegt und je drei Bestimmungen durchgeführt, deren Mittel ebenfalls angegeben ist.

Als Puffer zur Einstellung des für den Umschlag von Erichromschwarz T günstigen p_H-Wertes von 8—10 diente gemäß den Angaben von *Schwarzenbach* eine Lösung von 35 ml 25%igem Ammoniak p. a. und 5,4 g Ammoniumchlorid p. a. in 100 ml Wofatitwasser. Je ml neutrale Probelösung werden (wenn nicht anderes angegeben) 1 bis 2 Tropfen des Puffers zugesetzt. Das bisweilen nötige Neutralisieren der Lösungen geschieht

* Herrn Dr. *E. Abrahamczik*, Ludwigshafen, sei für die Überlassung des Harzes bestens gedankt.

am besten gegen eine möglichst geringe Menge Methylrot mit verdünntem Ammoniak. Wenn man nur eben so viel Indikator nimmt, als zur Erkennung des Umschlages nach Gelb nötig ist, wird der spätere Komplexindikatorumschlag in keiner Weise gestört.

Durchführung der Titrationen und Resultate.

Magnesium.

1 ml Probelösung = 45,3 γ Mg.

Makrolösung: Auflösung von Magnesiumoxyd p. a. Merck in Salpetersäure. Kontrolle als Pyrophosphat sowie durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Verglühen zu Magnesiumsulfat.

Die neutrale Lösung wird mit 1 bis 2 Tropfen Puffer je ml versetzt, Indikator (Eriochromschwarz T) zugefügt, bis eine deutliche, weinrote Färbung entsteht und mit Komplexon bis zum Umschlag nach Blau titriert. Gegen Ende geht die Farbe in Violett über. Es wird titriert bis der letzte rote Stich verschwindet. Erwärmen auf 50 bis 60° C macht den Umschlag weniger schleppend, ist aber nicht unbedingt nötig. Der Umschlag ist bei einiger Übung auf 1 Tropfen einer 0,001-m Lösung zu erkennen.

Tabelle 1. Magnesium.

γ Magnesium		$\Delta\,\gamma$	Verbrauch in ml		Δ ml
gegeben	gefunden		Soll	Ist	
453,0	452,3	— 0,7	1,863	1,860	— 0,003
	454,3	+ 1,3		1,868	+ 0,005
	453,6	+ 0,6		1,865	+ 0,002
	M 453,4	+ 0,4			
226,5	227,2	+ 0,7	0,931	0,934	+ 0,003
	226,7	+ 0,2		0,932	+ 0,001
	226,3	— 0,2		0,931	± 0,000
	M 226,7	+ 0,2			
135,9	136,0	+ 0,1	0,559	0,559	± 0,000
	136,0	+ 0,1		0,559	± 0,000
	135,5	— 0,4		0,557	— 0,002
	M 135,8	— 0,1			
45,3	45,7	+ 0,4	0,186	0,188	+ 0,002
	45,5	+ 0,2		0,187	+ 0,001
	45,7	+ 0,4		0,188	+ 0,002
	M 45,6	+ 0,3			

Calcium.

1 ml Probelösung = 33,2 γ Ca.

Makrolösung: Calciumnitrat p. a. wurde in Wofatitwasser gelöst. Kontrolle als Oxalat mit Verglühen zu Karbonat. Eindampfen mit Schwefelsäure und Auswaage als Calciumsulfat.

Die neutrale Lösung wird mit etwas festem Magnesiumkomplexonat K_2MgY (Y = Äthylendiamintetraacetation) versetzt und dann weiter verfahren wie unter Magnesium angegeben. Der Umschlag ist beim Calcium sehr schlecht. Gibt man aber Magnesiumkomplexonat zu, dann wird durch das stärker komplex bindende Calcium Magnesium in Freiheit gesetzt und dieses gibt nun den guten Endpunkt.

Eine Menge von 5 Mol% Calcium (berechnet auf die Magnesiummenge) ist ausreichend. Mehr schadet nicht. Man muß nur darauf achten, daß das Salz streng stöchiometrische Zusammensetzung besitzt. Andernfalls werden, je nachdem, ob zuviel Magnesium oder Äthylendiamintetraessigsäure vorhanden ist, Über- bzw. Unterwerte erhalten. Ist man nicht im Besitze eines einwandfreien Salzes, kann man sich auf nachstehende Art sehr einfach helfen. Man bereitet eine (nicht zu konzentrierte) Lösung eines Magnesiumsalzes sowie eine solche von Komplexon III (je zirka 0,1-m) und ermittelt durch drei Titrationen den Komplexonverbrauch der Magnesiumlösung. Nun mischt man von beiden Lösungen äquivalente Mengen und gibt von der Mischung etwas zu der zu titrierenden Calciumlösung (je nach Konzentration 1 bis 2 Tropfen).

Tabelle 2. Calcium.

γ Calcium		$\Delta\gamma$	Verbrauch in ml		Δ ml
gegeben	gefunden		Soll	Ist	
332,1	332,7	+ 0,6	0,829	0,830	+ 0,001
	331,9	— 0,3		0,828	— 0,001
	331,5	— 0,6		0,827	— 0,002
	M 332,0	— 0,1			
166,1	166,3	+ 0,2	0,414	0,415	+ 0,001
	165,1	— 1,0		0,412	— 0,002
	167,5	+ 1,4		0,418	+ 0,004
	M 166,3	+ 0,2			
99,6	98 2	— 1,4	2,48	2,45	— 0,03
	100 6	+ 1,0		2,51	+ 0,03
	99 8	+ 0,2		2,49	+ 0,01
	M 99,9	+ 0,3			
33,2	33,3	+ 0,1	0,83	0,83	± 0,00
	34,1	+ 0,9		0,85	+ 0,02
	33,3	+ 0,1		0,83	+ 0,00
	M 33,6	+ 0,4			

Kupfer.

1 ml Probelösung = 31,7 γ Cu.

Makrolösung: Kupfersulfat nach *Schoorl*[7] gereinigt, wurde eingewogen und auf definiertes Volumen gebracht. Die neutrale Kupferlösung wird mit verdünntem Ammoniak versetzt, bis sich die Bildung von Kupfertetramminkomplex eben durch Blaufärbung anzeigt. Nun setzt man Murexid (1: 200 mit NaCl verrieben) zu, bis eine deutliche Gelbfärbung entsteht und titriert bis zum Umschlag in ein reines, leuchtendes Violett.

Tabelle 3. Kupfer.

γ Kupfer		Δ γ	Verbrauch in ml		Δ ml
gegeben	gefunden		Soll	Ist	
316,8	317,2	+ 0,4	4,98	4,99	+ 0,01
	316,0	— 0,8		4,96	— 0,02
	318,0	+ 1,2		5,01	+ 0,03
	M 317,0	+ 0,2			
158,4	158,9	+ 0,5	2,49	2,50	+ 0,01
	158,3	— 0,1		2,49	± 0,00
	158,3	— 0,1		2,49	± 0,00
	M 158,5	+ 0,1			
95,0	93,5	— 1,5	1,49	1,47	— 0,02
	95,4	+ 0,4		1,50	+ 0,01
	94,1	— 0,9		1,48	— 0,01
	M 94,3	— 0,7			
31,7	31,8	+ 0,1	0,50	0,50	± 0,00
	31,2	— 0,5		0,49	— 0,01
	31,8	+ 0,1		0,50	± 0,00
	M 31,6	— 0,1			

Nickel.

1 ml Probelösung = 41,7 γ Ni.

Makrolösung: Auflösen von Nickelnitrat p. a. und Gehaltsermittlung mit Dimethylglyoxim.

Die neutrale Probe wird mit 4 bis 5 Tropfen Puffer je ml Lösung versetzt und Murexidindikatorpulver zugefügt, bis eine kräftige Gelbfärbung auftritt. Man titriert bis zum Umschlag nach leuchtend Violett. Hat man zu wenig Indikator verwendet, dann geht der Umschlag nur bis Rot.

Tabelle 4. Nickel.

Nickel		Δ γ	Verbrauch in ml		Δ ml
gegeben	gefunden		Soll	Ist	
417,0	417,0	± 0,0	0,710	0,710	± 0,000
	417,9	+ 0,9		0,712	+ 0,002
	417,9	+ 0,9		0,712	+ 0,002
	M 417,6	+ 0,6			
208,5	209,0	+ 0,5	3,55	3,56	+ 0,01
	208,4	— 0,1		3,55	± 0,00
	207,8	— 0,7		3,54	— 0,01
	M 208,4	— 0,1			
125,1	124,4	— 0,7	2,18	2,12	— 0,06
	122,7	— 2,4		2,09	— 0,09
	124,4	— 0,7		2,12	— 0,06
	M 123,8	— 1,3			
41,7	42,8	+ 1,1	0,71	0,73	+ 0,02
	42,2	+ 0,5		0,72	+ 0,01
	42,8	+ 1,1		0,73	+ 0,02
	M 42,6	+ 0,9			

Zink.

1 ml Probelösung = 36,0 γ Zn.

Makrolösung: Zinkmetall p. a. wurde in Salzsäure gelöst. Titerermittlung als Zinksulfat durch Abrauchen mit Schwefelsäure bzw. durch Fällung und Auswaage als Phosphat.

Die neutrale Zinklösung wird mit 1 bis 2 Tropfen Puffer je ml Probe versetzt, Eriochromschwarz T als Indikator hinzugegeben und dann bis zum Umschlag von Weinrot nach rein Blau titriert. Der Umschlag ist überaus scharf.

Tabelle 5. Zink.

γ Zink		$\Delta\gamma$	Verbrauch in ml		Δ ml
gegeben	gefunden		Soll	Ist	
360,0	358,0	— 2,0	5,51	5,48	— 0,03
	360,2	+ 0,2		5,51	± 0,00
	360,2	+ 0,2		5,51	± 0,00
	M 359,5	— 0,5			
180,0	179,1	— 0,9	2,75	2,74	— 0,01
	179,8	— 0,2		2,75	± 0,00
	179,8	— 0,2		2,75	± 0,00
	M 179,6	— 0,4			
108,0	111,0	+ 3,0	1,65	1,70	+ 0,05
	107,8	— 0,2		1,65	± 0,00
	108,2	+ 0,2		1,68	+ 0,03
	M 109,0	+ 1,0			
36,0	36,0	± 0,0	0,55	0,55	± 0,00
	36,0	± 0,0		0,55	± 0,00
	36,5	+ 0,5		0,56	+ 0,01
	M 36,2	+ 0,2			

Cadmium.

1 ml Probelösung = 87,6 γ Cd.

Makrolösung: Auflösung von Cadmiumnitrat p. a. und Gehaltsbestimmung als Phosphat und Sulfat.

Die Titration erfolgt wie bei Zink angegeben.

Eisen.

1 ml Probelösung = 55,8 γ Fe.

Makrolösung: Einwaage von Mohrschem Salz; oxydieren mit Wasserstoffperoxyd und verkochen des Überschusses. Mit Wofatitwasser auf bekanntes Volumen bringen.

Die Probelösung, die alles Eisen in seiner dreiwertigen Form enthalten muß, wird mit verdünntem Ammoniak auf ein p_H von 2 gebracht (beginnende Verfärbung von Kongorotpapier). Dann setzt man ein Körnchen Sulfosalicylsäure zu und titriert bei 50 bis 60° C auf schwach Gelb.

Der Eisen(3)-Komplex der Äthylendiamintetraessigsäure ist gelb gefärbt. Der Umschlag rot über orange auf gelb ist schwer zu erkennen. Man erhält sehr leicht Unterwerte, wenn die Eisenlösung zu konzentriert ist. Man muß

die Lösung soweit verdünnen, daß auf fast farblos titriert wird, was bei einer Molarität von zirka 0,001 am besten der Fall ist. Ist die Lösung zu stark sauer, dann erfolgt der Umschlag zu spät und Überwerte sind die Folge.

Tabelle 6. Cadmium.

γ Cadmium		Δ γ	Verbrauch in ml		Δ ml
gegeben	gefunden		Soll	Ist	
876,0	876,0	+ 0,9	0,779	0,780	+ 0,001
	875,7	— 0,3		0,779	± 0,000
	874,7	— 1,3		0,778	— 0,001
	M 875,5	— 0,8			
438,0	436,0	— 2,0	3,89	3,88	— 0,01
	439,5	+ 1,5		3,91	+ 0,02
	438,4	+ 0,4		3,90	+ 0,01
	M 437,9	— 0,1			
262,8	263,0	+ 0,2	2,34	2,34	± 0,00
	263,0	+ 0,2		2,34	± 0,00
	262,0	— 0,8		2,33	— 0,01
	M 262,7	— 0,1			
87,6	90,0	+ 2,4	0,78	0,80	+ 0,02
	88,9	+ 1,3		0,79	+ 0,01
	87,6	± 0,0		0,78	± 0,00
	M 88,8	+ 1,2			

Tabelle 7. Eisen.

γ Eisen		Δ γ	Verbrauch in ml		
gegeben	gefunden		Soll	Ist	Δ ml
558,4	556,3	— 2,1	10,00	9,96	— 0,04
	558,4	± 0,0		10,00	± 0,00
	557,8	— 0,6		9,98	— 0,02
	M 557,5	— 0,9			
279,7	279,7	± 0,0	5,00	5,00	± 0,00
	280,7	+ 1,0		5,02	+ 0,02
	279,7	± 0,0		5,00	± 0,00
	M 279,8	+ 0,1			
167,5	166,5	— 1,0	3,00	2,98	— 0,02
	166,5	— 1,0		2,98	— 0,02
	166,9	— 1,6		2,97	— 0,03
	M 166,3	— 1,2			
55,8	55,8	± 0,0	1,00	1,00	± 0,00
	56,4	+ 0,6		1,01	+ 0,01
	55,8	± 0,0		1,00	± 0,00
	M 56,0	+ 0,2			

Soweit bisher Untersuchungen vorliegen, scheint Sulfosalicylsäure als Indikator besser geeignet zu sein als Tiron, da sie gegen p_H-Differenzen weniger empfindlich ist. Das Problem wurde jedoch nicht näher studiert, da für Eisen viele genaue und einfache, auf Redoxvorgängen fußende Mikrobestimmungen vorliegen (vgl. z. B. [8–10]). Bezüglich einer Eisen-Aluminiumbestimmung, wie sie im Zuge von Analysengängen überaus häufig vorkommt, sind Untersuchungen im Gange, über die anderweitig gegebenenfalls berichtet werden soll.

Die bis jetzt mitgeteilten Titrationen stellen lediglich für das Arbeiten im Mikromaßstab geeignete Modifikationen der *Schwarzenbach*schen Makroverfahren dar. Die Metalle Kobalt, Mangan, Quecksilber und Blei ließen sich bisher nur mit Hilfe zweier Maßlösungen titrieren (vgl. Druckschrift der Firma Siegfried, Zofingen). Durch geeignete Wahl der Bedingungen gelingt es aber, mit nur einer Maßlösung auszukommen. Kobalt kann mit scharfem Umschlag gegen Murexid titriert werden, wenn man einen bestimmten, leicht einstellbaren p_H-Wert einhält. Mangan läßt sich auf folgende Art erfassen: Man versetzt die Probelösung mit Magnesiumkomplexonat; das Mangan wird stärker komplex gebunden, als das Magnesium und setzt die äquivalente Menge von letzterem in Freiheit. Man kann nun Puffer zufügen, ohne daß Mangan, welches im Komplex gegen die Hydroxylionen maskiert ist, als Hydroxyd ausfällt. Das frei gewordene Magnesium wird wie üblich titriert. [Bezüglich der Reihenfolge („Verdünnungsreihe"), in der die einzelnen Metalle nach der Stabilität ihrer Komplexe einzuordnen sind, bzw. der p_H-Abhängigkeit der Komplexstabilität wird auf die Literatur[11, 12] verwiesen.]

Auf Quecksilber und Blei läßt sich das beim Mangan geübte Verfahren nicht anwenden. Wohl aber gelingt auch hier die Titration einwandfrei, wenn man an Stelle des Magnesiumkomplexonates das entsprechende Zinksalz verwendet.

Die Bereitung eines formelreinen Zinkkomplexonates gelang nur mit sehr schlechter Ausbeute. Es wurde daher mit der nachstehend beschriebenen Lösung gearbeitet. Eine ungefähr 0,1-molare Lösung eines Zinksalzes und eine solche von Komplexon III werden durch 2 bis 3 Titrationen aufeinander eingestellt. Nun mischt man von beiden Lösungen die berechneten Mengen, ohne jedoch Puffer und Indikator zuzugeben. Von dieser Lösung gibt man nun statt des festen Salzes etwas zu der Titrationslösung. Für die Aufbewahrung der Lösung gelten die oben bereits erwähnten Vorsichtsmaßnahmen. Handelt es sich nur um die gelegentliche Titration von Blei oder Quecksilber, so daß die oben beschriebene Herstellung der Zinkkomplexonatlösung nicht lohnt, löst man im Titriergefäß ein Kriställchen eines Zinksalzes, fügt Puffer und Indikator zu und titriert auf Blau. In die exakt austitrierte Lösung läßt man nun die Probelösung (nur schwach sauer!) unter Rühren langsam einfließen, wobei wieder Umschlag nach Rot erfolgt, wonach die Bestimmung des Quecksilbers oder Bleis erfolgen kann.

Auch gefälltes Bleisulfat kann auf diese Art titriert werden. Man bringt es in die gepufferte Zinkkomplexonatlösung, worin es sich bei gutem Rühren bald auflöst.

Mangan.

1 ml Probelösung = 60,6 γ Mn.

Makrolösung: Auflösung von Mangansulfat p. a. und Bestimmung als Phosphat und Sulfat.

Man gibt zur schwach sauren oder neutralen Manganlösung Magnesiumkomplexonat, macht nunmehr mit der üblichen Puffermenge alkalisch und titriert mit Eriochromschwarz T wie bei Magnesium. Hier dient das Magnesiumsalz nicht wie beim Calcium der Verbesserung des Umschlages, sondern es wird beigefügt, um alles Mangan in komplexe Bindung überzuführen. Die dem Mangan äquivalente Magnesiummenge wird aus dem Komplex verdrängt und titriert. Es ist also vom Magnesiumkomplex mindestens eine dem Mangan äquivalente Menge zuzufügen. Ein Überschuß schadet nicht. Man hat nur zu achten, daß der Magnesiumkomplex streng stöchiometrisch ist (vgl. Calcium).

Tabelle 8. Mangan.

γ Mangan		$\Delta\gamma$	Verbrauch in ml		
gegeben	gefunden		Soll	Ist	Δ ml
606,0	605,8	— 0,2	1,103	1,103	± 0,000
	607,0	+ 1,0		1,105	+ 0,002
	605,3	— 0,7		1,102	— 0,001
	M 606,0	± 0,0			
303,0	303,2	+ 0,2	0,551	0,552	+ 0,001
	302,7	— 0,3		0,551	± 0,000
	302,7	— 0,3		0,551	± 0,000
	M 302,9	— 0,1			
181,8	181,8	± 0,0	3,31	3,31	± 0,00
	182,3	+ 0,5		3,32	+ 0,01
	181,2	— 0,6		3,30	— 0,01
	M 181,8	± 0,0			
60,6	61,0	+ 0,4	1,10	1,11	+ 0,01
	60,4	— 0,2		1,10	± 0,00
	61,5	+ 1,5		1,12	+ 0,02
	M 61,0	+ 0,4			

Blei.

1 ml Probelösung = 78,9 γ Pb.

Makrolösung: Bleinitrat p. a. wurde in Wasser, das einige Tropfen Salpetersäure enthielt, gelöst. Der Gehalt wurde durch Fällung als Sulfat und Chromat ermittelt.

Die schwach saure Probelösung wird mit einer Lösung von überschüssigem Zinkkomplexonat versetzt und gegen eine Spur Methylrot mit verdünntem Ammoniak neutralisiert. Dann gibt man je Milliliter Lösung 1 bis 2 Tropfen Puffer zu, versetzt mit Indikator (Eriochromschwarz T) bis zum Auftreten einer deutlichen Rotfärbung und titriert bis zum Umschlag nach rein Blau.

Tabelle 9. Blei.

γ Pb		Δ γ	Verbrauch in ml		
gegeben	gefunden		Soll	Ist	Δ ml
789	777	— 12	3,81	3,75	— 0,06
	798	+ 9		3,85	+ 0,04
	792	+ 3		3,82	+ 0,01
	M 789	± 0			
395	398	+ 3	1,91	1,92	+ 0,01
	390	— 5		1,88	— 0,03
	398	+ 3		1,92	+ 0,01
	M 395	± 0			
237	230	— 7	1,14	1,11	— 0,03
	236	— 1		1,14	± 0,00
	240	+ 3		1,16	+ 0,02
	M 234	— 3			
78,9	80,8	+ 0,9	0,38	0,39	+ 0,01
	78,8	— 0,1		0,38	± 0,00
	78,8	— 0,1		0,38	± 0,00
	M 79,5	+ 0,6			

Quecksilber.

1 ml Probelösung = 107 γ Hg.

Makrolösung: Quecksilbersulfid wurde eingewogen, in Königswasser gelöst, verdünnt, von ausgeschiedenem Schwefel abfiltriert und mit Wofatitwasser auf definiertes Volumen gebracht.

Die Durchführung der Titration erfolgt genau wie bei Blei angegeben.

Tabelle 10. Quecksilber.

γ Hg		Δ γ	Verbrauch in ml		
gegeben	gefunden		Soll	Ist	Δ ml
1068	1071	+ 3	5,32	5,34	+ 0,02
	1069	+ 1		5,33	+ 0,01
	1073	+ 5		5,35	+ 0,03
	M 1071	+ 3			
534	542	+ 8	2,66	2,70	+ 0,04
	538	+ 4		2,68	+ 0,02
	532	— 2		2,65	— 0,01
	M 537	+ 3			
320	325	+ 5	1,60	1,62	+ 0,02
	317	— 3		1,58	— 0,02
	321	+ 1		1,60	± 0,00
	M 321	+ 1			
107	108	+ 1	0,53	0,53	± 0,00
	110	+ 3		0,54	+ 0,01
	104	— 3		0,51	— 0,02
	107	± 0			

Kobalt.

1 ml Probelösung = 38,5 γ Co.

Makrolösung durch Einwaage von elektrolytisch gefälltem Kobalt, Lösen in Salpetersäure und Auffüllen zu definiertem Volumen.

Die möglichst neutrale Probelösung wird mit einigen Tropfen gesättigter Ammoniumacetatlösung versetzt und dann Murexid zugegeben bis eine Rosafärbung entsteht. Nun läßt man tropfenweise zirka 2%iges Ammoniak unter Rühren zufließen bis das Rosa nach gelb umschlägt. Anschließend wird mit Komplexon bis zum Umschlag nach leuchtend Violett titriert.

Tabelle 11. Kobalt.

γ Co		$\Delta\gamma$	Verbrauch in ml		
gegeben	gefunden		Soll	Ist	Δ ml
384,9	383,7	— 1,2	6,53	6,51	— 0,02
	384,0	— 0,9		6,50	— 0,03
	384,5	— 0,4		6,52	— 0,01
	M 384,1	— 0,8			
192,4	192,7	+ 0,3	3,26	3,27	— 0,01
	192,2	— 0,2		3,26	± 0,00
	194,0	+ 1,6		3,29	+ 0,03
	M 193,0	+ 0,6			
115,5	115,5	± 0,0	1,96	1,96	± 0,00
	116,7	+ 1,2		1,98	+ 0,02
	117,8	+ 2,3		2,00	+ 0,04
	M 116,6	+ 1,1			
38,5	37,7	— 0,8	0,65	0,64	+ 0,01
	38,3	— 0,2		0,65	± 0,00
	38,3	— 0,2		0,65	± 0,00
	M 38,1	— 0,4			

Kobalt läßt sich auch auf folgende Art recht gut titrieren: Man bringt zur Lösung das gleiche Volumen Butanol und sättigt mit Ammoniumthiocyanat. Die beiden Phasen vereinigen sich hierbei zu einer klaren blauen oder grünen Flüssigkeit (je nach Kobaltmenge). Ammoniumrhodanid soll noch als Bodenkörper vorhanden sein. Nach Zusatz von etwas gesättigter Ammoniumacetatlösung wird bis zum Umschlag Blau-Violett-Rot (Farbe des Kobaltkomplexonates) titriert. Diese Methode ist für die Bestimmung von Kobalt in organischen Verbindungen, wie z. B. Siccativen, vorteilhaft verwendbar und erübrigt die langwierige Trennung der organischen Komponente von der anorganischen. Über ihre Anwendung soll an anderer Stelle genauer berichtet werden.

Zusammenfassung.

Die Durchführung von komplexometrischen Titrationen mittels Äthylendiamintetraessigsäure, wie sie von *G. Schwarzenbach* und seiner Schule auf dem Makrowege erarbeitet wurde, wird in den Mikromaßstab

übertragen. Für die Bestimmungen der Ionen $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot}$ werden Arbeitsvorschriften gegeben und an Hand von Beleganalysen wird nachgewiesen, daß man die Titrationen mit großer Genauigkeit und in sehr einfacher Art durchführen kann.

Zwischen durchschnittlich 30 und 100 γ liegt die relative Genauigkeit bei mindestens 1 bis 1,5%. Zwischen 100 γ und 1 mg liegt der Fehler ziemlich sicher unter 1%.

Summary.

Complexometric titrations with ethylene-diamine acetic acid, as developed on the macro-scale by *G. Schwarzenbach* and his school, was carried over to the micro-scale. Procedures are given for the determination of Ca^{++}, Mg^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}, Mn^{++}, Cu^{++}, Fe^{+++}, Ni^{++}, Hg^{++}, and Pb^{++}. Check-analyses showed that these titrations can be accomplished with great accuracy and in very simple fashion.

Résumé.

L'exécution des titrages complexométriques à l'aide d'acide éthylènetétracétique, telle qu'elle a été élaborée par *Schwarzenbach* et ses élèves, fut étendue à l'échelle micro. Pour le dosage des ions Ca, Mg, Zn, Cd, Mn, Cu, Fe, Ni, Hg et Pb, on donne des modes opératoires et à l'aide d'expériences de contrôle, on montre que les titrages peuvent être exécutés avec une grande précision et d'une manière simple. Entre 30 et 100 γ en moyenne, on a une erreur relative d'au moins 1—1,5%. Entre 100 γ et 1 mg, l'erreur reste certainement inférieure à 1%.

Literatur.

[1] *G. Schwarzenbach* und Mitarbeiter, Helv. Chim. Acta **28**, 828, 1133 (1945); **29**, 364, 811 (1946); **30**, 1303, 1798 (1947); **31**, 331, 456, 459, 678, 1029 (1948); **32**, 839, 1046, 1175, 1350, 1484, 1543, 1682 (1949); **34**, 528, 576 (1951); Chemia **2**, 56 (1948).

[2] *P. Kirk*, Quantitative Ultramicroanalysis. John Wiley & Sons, New York. 1950.

[3] *R. Pribil* und Mitarbeiter, Coll. Czechosl. Chem. Communic. **14**, 320, 413, 444, 626 (1949); **15**, 31, 42, 120, 132, 260, 456 (1950).

[4] *H. Flaschka* und *A. Holasek*, Z. physiol. Chem. im Druck.

[5] *W. Biedermann* und *G. Schwarzenbach*, Chemia **2**, 56 (1948).

[6] *H. Flaschka* und *W. Schöniger*, Z. analyt. Chemie **133**, 321 (1951).

[7] *N. Schoorl*, Pharm. Weekbl. **76**, 1441 (1939).

[8] *H. Flaschka*, Mikrochem. **35**, 56, 573 (1950); **36/37**, 269 (1951); **38**, 15 (1951).

[9] *H. Flaschka* und *H. Zavagyl*, Z. analyt. Chemie **132**, 170 (1951).

[10] *L. Erdey* und *E. Bodor*, Magyar Mémiai Fol. **56**, 277 (1950).

[11] *R. C. Plumb*, *A. E. Martell* und *F. C. Bersworth*, Phys. & Colloid Chem. **54**, 8 (1950).

[12] Technical Bulletin Nr. 2 der Bersworth Chemical Comp. Framingham Mass. USA.

Department of Biochemistry. The Jewish Hospital of Brooklyn.

Ultra Micro Quantitative Analysis in Clinical Laboratories*.

By

Albert E. Sobel and **Albert Hanok.**

(Received September 1, 1951.)

Due to intensive research in the last twenty years, clinical chemistry has developed to the point where fifteen to thirty determinations are often desirable as an aid in the diagnosis and treatment of the patient. For example in a problem involving disturbances of the body fluids and electrolytes in a patient suspected of liver damage, in which one wishes to exclude the possibility of kidney involvement and acute pancreatitis, the following determinations might be requested on blood serum: sodium, potassium, calcium, magnesium, chloride, bicarbonate, serum p_H, inorganic phosphate, albumin, globulin, urea, sugar, uric acid, creatinine, free and total cholesterol, alkaline and acid phosphatase, direct and indirect bilirubin, cephalin flocculation, thymol turbidity and amylase.

These determinations, if carried out in duplicate by the methods commonly employed, would require from 60 to 80 ml of serum which represents 150 to 200 ml of whole blood. This amount of blood is too large to be taken with safety from adults, and it cannot be withdrawn from infants whose total blood volume may be less than 200 ml and usually is not more than 600 ml.

The introduction of the principles of ultramicro quantitative analysis into clinical chemistry is, in some respects, very old[1]. However, the

* Presented before the 119th meeting of the American Chemical Society, Division of Analytical Chemistry, Symposium on Newer Analytical Techniques in Clinical Chemistry, Boston, Mass. April 2, 1951. Demonstrated at the 1951 Annual Meeting of the American Medical Association, Atlantic City, N. J., June 11–15. Part of the work was carried out on projects supported by: a) National Institute of Dental Research, National Institutes of Health, U. S. Public Health Service; b) Endo Products, Inc.

application of modern developments in ultramicro technique to clinical chemistry is relatively recent and provides an answer to the problem of more determinations with less blood, while retaining the precision of the older methods. Most of these techniques, in their fundamental and applied forms, have been reviewed by *Kirk*[2], *Glick*[3], *Conway*[4], *Kolthoff* and *Sandell*[5] and *Benedetti-Pichler*[6]. Notable for establishing a school of microchemistry are *Linderstrøm-Lang* and his group of coworkers[7–14] In recent years *Lowry* and *Bessey*[15–18] have utilized and extended such techniques for the purpose of nutritional surveys.

The present review brings up to date developments which have taken place in the authors' laboratory since 1945[1], and in which many of the fundamental techniques of ultramicro chemistry were applied in a routine hospital laboratory performing over 130000 determinations yearly. In converting a method to the ultramicro scale, the following general principles were utilized:

1. The use of microburets, capillary burets, and fine pipets which permit sampling of and titration with small volumes of liquid with a precision of 0.001 to 0.0001 ml.

2. The use of more sensitive indicators for determining the end-point, which allow titrations with more dilute standard solutions.

3. The use of dyes for titration, i. e., dichlorophenol, indophenol, and dithizone, whose color changes at the equivalence point are perceptible at concentrations as low as 0.00005 normal.

4. The spectrophotometer and the photoelectric colorimeter (using monochromatic light) which permit more sensitive measurement of colors at the wavelength of maximum light absorption.

5. Horizontal cells in which a longer light absorption path is possible for a given volume of colored solution.

6. Colorimetric reactions of higher intensity.

7. The sensitive measurement of the light produced by various elements in a hot flame (flame photometer) for rapid estimation of sodium, potassium, and possibly calcium and magnesium in microgram quantities.

8. Ultramicro gasometric devices whose construction is based on the same principles as that of the ultramicro buret, for the estimation of carbon dioxide, oxygen and other gases in blood.

These principles permit reducing the size of the samples to $^1/_{10}$ *or* $^1/_{100}$ *of the volume of blood serum needed in the standard procedures.* In many cases new principles are introduced. It must be clearly understood, however, that a new principle is not a *sine qua non* for reduction of a method to the ultramicro scale, but that existing methods may be scaled down by reducing volumes so that 0.01 to 10 γ of constituent may be determined in 10 to 100 λ of serum.

Measurement of Sample.

Since the determinations are commonly performed on a liquid sample, the measurement of the sample is volumetric rather than gravimetric. For measuring 100 λ we have found the 0.1 ml straight-stem *Mohr* pipet satisfactory as long as the precision of the method was to be within one per cent. For measuring volumes less than 100 λ, the *Lang-Levy* pipets described by *Lowry* and his associates[18], which are calibrated to deliver, or the *Kirk*[2] pipets which are calibrated to contain, or the *Gilmont*[19] pipet which is a modified buret, are used. Alternately one can take a given volume of serum (100 λ) and dilute tenfold with water. In measuring 100 λ of the resulting dilution, one measures 10 λ of the original sample. This procedure was found advantageous when several determinations had to be performed on the same sample.

Ultramicro Titrations.

Two types of microburets have been used in the authors' laboratory. These are the *Rehberg* type[20–22], in which a glass column is calibrated, and the *Scholander* type[23–25] as modified by *Gilmont*[19], which utilizes a calibrated steel plunger to displace the standard solution. We have found the latter more practical since the uniformity of the diameter of a steel rod is better than that of the bore in a glass capillary. By using a micrometer gage it is possible to have the equivalent of a 1000 mm scale in a small, compact instrument. This capacity is important in multiple determinations since it eliminates the repeated filling of the buret. The gage divides 1000, 100 or 10 λ into 1000 scale units. We prefer to employ the buret of 100 λ capacity since this gives a maximum precision for a buret that reads to 0.1 λ and also permits estimation of 0.01 λ. The micrometer scale can be turned back to zero at the end of each titration so that volume may be read directly of the scale.

The precision with which a given volume of liquid delivered can be estimated, assuming a plunger of uniform bore or a calibrated buret, depends on the error of reading the scale at the beginning and at the end of a titration. This error is about 0.1 mm with the usual macroburet and about 0.05 mm or less with an ultramicro buret especially when magnifying lenses or micrometer gages are employed. Thus the maximum error for a 100 mm scale on the ideal ultramicro buret would be 0.05 to 0.1 per cent, which is well within the requirements of most clinical methods. The indicator employed determines the precision of the endpoint. With a mixture of methyl red and brom cresol green, one can obtain sensitivity of the endpoint with 0.01 N solutions provided that a color standard is matched. When titrating with iodine and starch indicator, one can readily observe an endpoint with 0.001 N solutions. Titrating with

dichlorindophenol, one can easily observe the endpoint at 0.0003 N strengths. With dithizone as the indicator, 0.00005 N solutions give an observable endpoint. The sensitivity of observing the endpoint can be further increased by using the special tubes described by *Benedetti-Pichler*[6] or by reading the color by photometric or spectrometric methods. These methods however, would lessen the simplicity of the titration, which is important in clinical chemistry. Future developments in technique may make these more sensitive methods applicable to everyday practice.

The relationship between volume of liquid delivered at various normalities and the amount of substance determined is illustrated in Table I. It is evident from this table that more sensitive burets combined with more sensitive indicators can reduce the amount of substance determined to $^1/_{10\,000\,000}$ of the usual macromethods or to $^1/_{10\,000}$ of the usual micromethods.

Table I. Size of Sample as a Function of Buret Bore and Normality.

Diameter*	Volume	Microequivalents per 100 mm length of buret			
		Normality of solutions employed			
mm	λ	1.0	0.1	0.01	0.001
11.28	10000	10^4	10^3	10^2	10^1
3.58	1000	10^3	10^2	10^1	10^0
1.14	100	10^2	10^1	10^0	10^{-1}
0.358	10	10^1	10^0	10^{-1}	10^{-2}
0.114	1	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}

* In the *Scholander* type buret (*Gilmont* type) we are not concerned with the diameter of the buret but with the volume delivered per 100 mm length of scale. The 1.0 ml buret delivers 100 λ, the 0.1 ml buret delivers 10 λ, and the 0.01 ml buret delivers 1 λ per 100 mm scale. Thus the usual 0.1 ml buret corresponds to a capillary buret of 0.358 mm bore.

Ultramicro Colorimetry.

Colorimetric methods represent about 70 per cent of all methods used in clinical chemistry. This is due to the high sensitivity of many colorimetric reactions and the relative specificity for given components of the blood.

The precision of a colorimetric measurement depends, in practice, on the instrument employed. Assuming that the instrument is ideal, maximum precision is obtained at an optical density of 0.434 (36.8 per cent transmission)[5, 26–28]. The error of the measurement increases rapidly below 10 per cent and above 85 per cent transmission. The precision of colorimetry is likely to increase in the near future and become of the same order as that of gravimetric analysis when the theory and designs developed by *Hiskey* and his group[29–31] and applied by *Bastian*[32, 33] are introduced into everyday practice.

The sensitivity of colorimetric measurement depends on the specific extinction coefficient of the color produced or the amount of color required to produce a given light absorption. Thus, if we wish to design a colorimetric method to be at the maximum precision (optical density 0.434), the smaller the diameter of the vessel used and the higher the extinction coefficient, the less substance will be required to produce the same result. For example (as shown in Table II), employing a tube of 32 mm diameter, with a color whose specific extinction coefficient is of the order of 50, one requires 639 γ of colored substance to produce the same amount of light absorption as 0.0065 γ of a colored substance would produce in a tube of 2 mm diameter when its specific extinction coefficient is of the order of 20000. In actual practice, the color is usually developed in 10.0 ml of solution. This solution is placed in a test tube having a 10 mm light path. If one were to take a tube of 2 mm diameter, only 30 λ of the solution would be required to give the same light absorption. This increases sensitivity by a ratio of $10 : 0.03 = 333$. Thus, even when the sensitivity of the colorimetric reaction is low, only 1 to 3 γ of constituent are required.

Table II. Size of Sample as a Function of Diameter and Extinction Coefficient in Colorimetric Methods.

Diameter*	Volume per 10 mm length	Micrograms of constituent for Optical Density of 0.434 (36.8% transmission) when $E^{1\%}_{1\ cm}$ is		
mm	λ	50	1000	20 000
32	8050	638.74	34.94	1.947
8	500	43.40	2.17	0.109
2	30	2.60	0.13	0.0065

* In the above calculation the solution is visualized as being placed in a tube 10 mm long with two circular and plane parallel faces. The light path is parallel to the long axis of the tube and perpendicular to the circular faces.

Bessey and *Lowry*[34] in employing a square cell which is 1 mm in diameter and which can be used with liquid only 1 mm high, require 10 λ for an estimation. In employing a more convenient cell with a 2 mm diameter, only 20 λ are required. Thus it is possible to decrease amounts determined in the usual methods by a factor of 0.5×10^{-3} to 1×10^{-3} by using these cells. The disadvantage of cells using small volumes is that it becomes time consuming to measure volumes below 10 λ when a color is developed by adding a series of reagents. We have found it more convenient to develop the color in a volume of 0.5 to 3.0 ml and to use

a cell with a light path of 50 mm[35]. In the future we hope to employ cells with a 100 mm light path. Thus we can achieve the same sensitivity with a longer light path and more dilute solution in a larger volume as with a stronger coloration contained in a smaller volume and using a shorter light path. *Kirk* and his associates[2] have developed cells giving a long path of light and made of plastic. We found that the filling of these cells is too time consuming for routine practice. Long cells having a wide filling cup at each end[35] have been found most convenient.

The effects of absorption spectrum of the color employed and the band width of the light used are discussed by *Mellon*[36].

The efficiency of colorimetric determinations can be further increased by simultaneous estimation of two or more components by reading at different wavelengths of light. For example, by treating blood extract with glycerol dichlorhydrin, carotene can be evaluated at 800 mμ and vitamin A at 555 mμ[35].

Ultramicro Gasometry.

The gasometric instruments and methods developed by *Van Slyke* and his associates[37] held almost exclusive sway due to the combination of precision, availability of the instruments and essential simplicity of the methods. *Scholander* and his associates[25, 38–41] have developed a series of ingenious methods for reducing the volume of the sample required to the ultramicro scale. These methods have not found their way into the laboratory in clinical chemistry since they require too much personal skill and the required equipment is not available on the open market. *Lazarow*[42] developed an ultramicro gasometric instrument which is similar in principle to the volumetric apparatus of *Van Slyke*[37, 43, 44] and in construction resembles the *Gilmont* ultramicro buret[19]. Twenty to forty microliters of gas are required for a measurement instead of the 400 to 800 λ required by the *Van Slyke* apparatus. An exhaustive test in our laboratory indicated that this instrument, in its present state, is not reliable for the performance of a typical gasometric determination such as serum bicarbonate. With further improvements this apparatus will probably find its way into the routine of clinical laboratories. *Natelson*[45] developed an ultramicro modification of the *Van Slyke* manometric apparatus[37, 46] in which the pressure of the gas that is released is measured at a volume of 0.12 ml. This differs from the *Van Slyke* apparatus in that the latter measures the pressure of the gas released at a 2.0 ml volume. In the *Natelson* apparatus corresponding pressures are reached with an amount of gas that is $^1/_{18.9}$ of the amount used in the *Van Slyke* apparatus (0.12 : 2.0 = 1 : 18.9). If the total pressure of the gas released is 100 mm instead of the usual 200 mm, the amount of serum required can be further reduced by a factor of $^1/_2$. While the precision of the

method is slightly reduced at a pressure of 100 mm, the average deviation of $\pm$ 0.5 to 1.0% is still well within the limits required by clinical chemistry. Thirty microliters of serum are employed instead of the 1.0 ml required in the *Van Slyke* apparatus. The instrument is, in many ways, more convenient to use than the *Van Slyke* prototype since the reagents and substance to be analyzed can be drawn into it in the same way as into a capillary buret. Calibration on the instrument eliminates the need for pipets in measuring liquid reagents and unknowns. The relatively limited experience of the authors' found this instrument to be fairly reliable. In general the authors favor the manometric type of instrument since in their experience they have found this type to be more reliable than the volumetric analogs.

Improvements in Reliability and Simplicity.

In the course of organizing the chemical laboratories, the problems of simplicity as well as that of using decreased amounts were encountered. In addition precision could not be sacrificied. The manner in which these problems were met serves as an illustration of recent trends in quantitative clinical chemistry. To improve reliability, a system of knowns, blanks and recoveries (known amounts added to the unknown being analyzed) is employed. In enzyme estimations, where primary standards are not available, the p_H of the substrate mixed with the specimen is checked. Moreover if more than 5 per cent of the substrate is hydrolyzed, the determination is repeated on a smaller aliquot or for a shorter period of incubation. The appearance of crystalline enzymes on the market will make it possible in the future to express enzyme values in terms of crystalline material. The crystalline material will also be used in the system of controls and recoveries.

In the estimation of prothrombin time, determinations are concurrently performed on several specimens from normal patients. This precaution is also employed in enzyme determinations.

In designing methods to improve simplicity, all steps are so arranged as to take place in the same vessel. When this is not possible, transfers are held down to a minimum.

In liquid-liquid extractions, a test tube is employed in conjunction with the centrifuge rather than the relatively slow separatory funnel. By a repetition of the extraction 100 per cent of the original sample is obtained as in the case of the vitamin A analysis described in this paper.

Employing the high speed centrifuge for removing precipitated proteins, the aliquot of the filtrate used for actual analysis represents 66 to 90 per cent of the original sample or even 100 per cent of the original sample when the precipitate is washed, as in the estimation of free chol-

esterol described herein. In the earlier micromethods filtration was used and filtrate for the actual analysis represented only 50% or less of the original sample.

Typical Examples Illustrating Conversion of a Method to the Ultramicro Scale.

The examples illustrating conversion to the ultramicro scale are typical but do not, by any means, exhaust the field. Practically all existing methods may be reduced to the ultramicro scale by following the general principles outlined above and the specific examples outlined below. The error as well as the precision are given in relative terms for all of the following methods.

Titrimetric Methods.

Estimation of Calcium in Serum.

Original oxidimetric microtitration method[47]. Treat 2.0 ml of serum with ammonium oxalate in a centrifuge tube and wash the calcium oxalate precipitate with ammonium hydroxide. Dissolve the precipitate in dilute sulfuric acid and titrate, while hot, with 0.01 N potassium permanganate from a micro buret. The definite error is -1.37% and the average deviation is $\pm 1.7\%$ for 100 to 300 γ of calcium.

Acidimetric microtitration method[48]. Precipitate 1.0 ml of serum as before, wash with dilute ammonium oxalate, and convert the calcium oxalate to the carbonate by heating. Dissolve the carbonate in an excess of 0.01 N hydrochloric acid and evaluate the excess with 0.01 N sodium hydroxide. The definite error is $+0.7\%$ and the average deviation is $\pm 0.1\%$ for 91 γ of calcium.

Direct acidimetric microtitration method[49, 50]. Precipitate, wash, and convert the calcium in 2.0 ml of serum as before. Dissolve the calcium carbonate in hot 10% boric acid. Dilute the solution with water and titrate with 0.01 N hydrochloric acid to the p_H of pure boric acid of similar strength. The definite error is -0.3% and the average deviation is $\pm 0.6\%$ on 200 γ of calcium.

Direct acidimetric ultra microtitration method[49, 51]. Precipitate the calcium in 50 to 100 λ of serum in a specially designed microcentrifuge tube and convert the precipitate to calcium carbonate as before but reducing the precipitating reagent to $^1/_{20}$ of the original volume and all other reagents to $^1/_{10}$ of their original volumes. Titrate the dissolved calcium borate with 0.01 N hydrochloric acid from a capillary micro buret as before. The definite error is -0.2% and the average deviation is $\pm 1.2\%$ for 4 to 11 γ of calcium.

Rapid, direct ultramicro method[52]. Titrate a 50 λ aliquot of serum (containing buffer and indicator) with a solution of disodium ethylene diamine tetraacetate (SED) directly from a *Gilmont* ultramicro buret[19]. The SED is previously standardized against known calcium solutions. This method determines calcium and magnesium together. The definite error for combined calcium and magnesium is — 0.7% and the average deviation is $\pm$ 1.54% for 5 to 7 milliequivalents per liter of calcium and magnesium. If magnesium is assumed to be 1.64 milliequivalents per liter in human sera, these values represent 3.5 to 5.5 milliequivalents per liter of calcium or 3.5 to 5.5 γ of calcium.

Estimation of Chloride in Serum.

Original microtitration method[53, 54]. Digest 1 ml of serum with a nitric acid-silver nitrate solution containing ferric alum. Dilute the digest with water, and titrate with ammonium thiocyanate. The definite error is — 0.3% and the average deviation is $\pm$ 1.0% for 3.5 mg of chloride.

Direct microtitration method[56, 55]. Titrate 2.0 ml of a Folin-Wu filtrate representing 200 λ of serum with approximately N/60 mercuric nitrate solution. Use a micro buret and diphenyl carbazone as indicator. The definite error is — 0.1% and the average deviation is $\pm$ 0.92% for 680 to 760 γ of chloride.

Direct ultra microtitration method[45, 47]. Dilute 2.5 λ of serum with 200 λ of water. Titrate as above using the *Gilmont* ultramicro buret[19]. The definite error is — 0.9% and the average deviation is $\pm$ 1.74% for 8.5 to 9.5 γ of chloride.

Determination of Urea Nitrogen.

Original acidimetric titration method[58, 59]. Convert the urea in 3.0 ml of serum to ammonium salts with urease. After treatment with alkali, aerate the ammonia into a receiving tube containing an excess of 0.01 N acid. Using a microburet back-titrate the excess acid with standard base. The definite error is — 0.2% and the average deviation is $\pm$ 0.3% for 233 to 1160 γ of urea nitrogen.

Direct acidimetric ultramicro titration method[60, 61]. Convert the urea in 100 λ of serum to ammonium salts in a small side-arm test tube. Aerate the ammonia into a receiving tube which contains an excess of 2.0% boric acid and the indicator mixture of *Ma* and *Zuzaga*[62]. Using a capillary micro buret titrate the trapped ammonia with standard acid to the color given by pure boric acid of similar strength. The definite error is + 0.2% and the average deviation is $\pm$ 0.6% for 10 γ of urea nitrogen. *Kjeldahl* nitrogen may be determined in a similar manner after converting the nitrogen in 10 λ of serum to the ammonium salts. The definite error is + 0.1% and the average deviation is $\pm$ 1.3% for 10 γ of *Kjeldahl* nitrogen.

Refined ultra micro procedure[63]. The above method was further modified to require only 20 λ of serum for urea nitrogen. This was accomplished by using small conical centrifuge tubes for the aeration procedure. The definite error is + 0.7% and the average deviation is $\pm$ 1.87% for 2.0 γ of urea nitrogen.

Estimation of Serum Bicarbonate.

Indirect acidimetric microtitration method[64]. Evacuate an absorption vessel and then fill with CO_2-free air. Introduce a measured volume of 0.05 N barium hydroxide and again evacuate. Place 1 ml of serum in the reaction vessel which is then connected to the absorption vessel. Introduce acid into the reaction vessel, adjust the pressure in the system to atmospheric conditions by introducing CO_2-free air and allow reaction to proceed in a water bath. Upon completion titrate the excess barium hydroxide with standard acid from a micro buret. The definite error is + 0.5% and the average deviation is $\pm$ 0.85% for 700 λ of CO_2 at N. T. P.

Direct acidimetric ultra microtitration method[65]. Dilute 100 λ of serum with CO_2-free water to 1.0 ml. Add saturated barium hydroxide (300 λ) and 20 minutes later centrifuge the precipitate, wash with a 1 : 1 alcohol-water mixture, and wash again with CO_2-free water. Dry the precipitate and ash at 500° C to remove any occluded organic matter. Add hot 10% boric acid. Titrate the dissolved precipitate with 1.0 N hydrochloric acid using the *Gilmont*[19] ultra micro buret to the color of a boric acid solution of similar strength. The definite error is + 0.2% and the average deviation is $\pm$ 1.49% for 50 to 70 λ of CO_2.

Direct ultramicro titration method—elimination of ashing[66]. The ashing procedure was eliminated by dissolving the precipitated barium carbonate (from 10 λ of serum) in a drop of 6 N hydrochloric acid and evaporating the resulting solution to dryness. After drying, the residue is taken up in 500 λ of water and titrated using SED (see rapid ultramicro method for serum calcium and magnesium). The definite error is + 0.46% and the average deviation is $\pm$ 1.81% for 5 to 7 λ of CO_2.

Colorimetric Methods.

Estimation of Serum Protein and Albumin.

Direct biuret micro method[67, 68]. Dilute 500 λ of serum to 10 ml with 23% sodium sulfate and mix. Transfer a 2.0 ml aliquot of the suspension to another tube for the determination of total protein. Treat the remainder of the suspension with ether; shake vigorously and remove a 2.0 ml aliquot of the clear liquid under the ether layer for the determination of albumin. Add 4 ml of biuret reagent (alkaline copper sulfate) to both tubes, and follow with 3.0 ml of ether. Shake the tubes, centrifuge and

transfer the clear liquid under the ether layer to a colorimeter cell. The blue-violet color is read at 520 mμ against standard protein solutions treated in the same manner. The definite error is + 0.3% and the average deviation is ± 1.46% for 33 mg of protein.

Ultramicro modification[57, 67, 69].

For total protein: The determination of total protein is modified by reducing the volumes required and by eliminating one extraction. Treat 100 λ of serum with 5 ml of an alcohol-acetone mixture (3: 1) to remove interfering lipids. Centrifuge the mixture and discard the supernatant fluid. Dissolve the protein precipitate in 4.0 ml of biuret reagent by shaking in a shaking machine. Read the developed color as before but use a micro cell. The definite error is + 0.4% and the average deviation is ± 1.48% for 1300 γ of protein.

For albumin: The determination of albumin is modified by reducing the volume of serum required to 100 λ. The procedure is the same as outlined above except that 23% sodium sulfite is used instead of a similar strength sodium sulfate solution.

Direct ultramicro method[45, 47]. The above method is further reduced to require only 10 λ of serum. The serum is treated as above except that the volumes of all reagents are reduced to $^1/_{10}$. Advantage is taken of horizontal cells[35] to increase the light path. The definite error is + 0.1% and the average deviation is ± 0.24% for about 130 γ of protein.

Estimation of Blood Sugar.

Original method[70–72]. Treat 1.0 ml of serum with 7.0 ml of water, 1.0 ml of 10% sodium tungstate, and 1.0 ml of $^2/_3$ N sulfuric acid. Shake and let stand for 10 minutes. Filter. Place 2.0 ml of the filtrate in a 25 ml sugar tube. Add 2 ml of *Folin's* copper reagent and place the tube for 7 minutes in a boiling water bath. After cooling, add 2.0 ml of phosphomolybdic acid and with water make up the volume to 25 ml. Read the color at 420 mμ. The definite error is 0.0% and the average deviation is ± 0.55% for about 1.2 mg of sugar.

This method has been modified[57] to require only 100 λ of serum. The treatment is the same as above except that the final color reaction is developed in a calibrated 7.0 ml tube. The definite error is — 0.2% and the average deviation is ± 1.97% for 120 γ of sugar.

Ultramicro modification of the Folin-Wu method[57]. The above method was further reduced in volume but in order to insure complete reaction of the sugar with *Folin*'s copper reagent, reagents of double strength were used. Dilute 20 λ of serum to 1.0 ml with diluted tungstic acid (1: 10 dilution of the usual *Folin* reagent). Place 500 λ of the supernatant

fluid in a calibrated micro tube (2.0 ml) and add 200 λ of alkaline copper tartrate double strength. Heat the tubes and cool as above. Add 1 ml of phosphomolybdic acid and dilute with water to mark. The definite error is — 0.1% and the average deviation is $\pm$ 2.60% for 24 γ of sugar.

Estimation of "Alkaline" Phosphatase Activity.

Micro method[73, 74]. Add 1.0 ml of serum to 9.0 ml of buffered substrate and incubate for one hour. Remove and add 30% trichloracetic acid. Treat a control sample of the serum in the same way but do not incubate. Remove aliquots from each sample, add Molybdate II reagent and p-aminonaphtholsulfonic acid. Read the color developed at 660 mμ. The average deviation is $\pm$ 1.06% for 0.02 to 0.04 Bodansky units.

Ultramicro modification[57]. Treat 200 λ of serum as above except that all reagent volumes are reduced to $^1/_5$ the original volumes. The average deviation is $\pm$ 1.4% for 0.004 to 0.008 Bodansky units.

Ultramicro modification employing a chromogenic substrate[18, 75]. This method has several advantages:

1. Because of the powerful buffer, ethanolamine plus hydrochloric acid, p_H is the same with serum as with water. 2. The values are constant at the wider p_H range of 9.5 to 9.8. 3. The results are independant of the per cent hydrolysis of the substrate. Incubate 10 to 100 λ of serum and 1.0 ml of substrate at 37° C for 20 minutes. Inactivate the enzyme and develop the color with 5.0 ml of 0.02 N sodium hydroxide and read at 400 mμ in a horizontal cell[35]. Destroy the color with one drop of concentrated hydrochloric acid and read the blank at 400 mμ. The difference permits reading phosphatase activity from a universal plot. The average deviation is $\pm$ 1.0% for 0.0002 to 0.002 Bodansky units.

Estimation of Serum Cholesterol.

Earlier method for free cholesterol[76]. Extract 500 λ of serum with 25 ml of an alcohol-ether mixture and evaporate the extract to dryness. Transfer the residue quantitatively to a centrifuge tube with three 2.0 ml portions of ether and evaporate to dryness. Dissolve the residue in 95% ethanol and treat with digitonin solution. After 12 to 16 hours wash the precipitated digitonide and determine colorimetrically. When 200 to 400 γ of cholesterol are added to the lipid extract, the definite error is — 1.6% and the average deviation is $\pm$ 3.8%.

Ultramicro method[78]. Extract 50 λ of serum with 2.0 ml of alcohol acetone mixture, treat the extract with digitonin, and place in an incubator at 37° C. After 3 hours wash the precipitated digitonide and determine colorimetrically. When 50 γ are added to the lipid extract the definite error, under routine conditions, is — 0.2% and the average deviation is $\pm$ 1.61%.

Estimation of Serum Vitamin A and Carotene.

Original macro method, antimony trichloride principle[79–82]. Add 3 to 5 ml of alcoholic potassium hydroxide (60%) to 3.0 to 5.0 ml of serum. Reflux the mixture for 5 minutes. To the cooled mixture add about $^1/_2$ its volume of 95% ethanol. Extract the mixture 3 times with petroleum ether. Wash the extract with water and dry with anhydrous sodium sulfate. Evaporate the extract to dryness. Dissolve the residue in petroleum ether which has been dried with anhydrous sodium sulfate. Estimate the beta-carotenoids in a colorimeter by comparing this solution with 0.02% potassium dichromate. Evaporate the extract to dryness and quantitatively take up the residue in chloroform. Transfer this solution to a colorimeter cell and add saturated antimony trichloride. The blue color is compared with copper sulfate solutions. The carotene portion is subtracted from the total to give Vitamin A. The definite error is + 0.8% and the average deviation is ± 2.25% for 0.075 to 0.125 γ of carotene and the definite error is — 2.9% and the average deviation is ± 5.0% for 1.2 to 2.0 i. u. of vitamin A.

Micro modification of the original method[83]. The above method was modified by reducing the number of extractions to two. The color was then developed in 4.0 ml volume. By employing this modification the total volume of serum required was reduced to 1.0 ml.

Micro method[35], *activated glycerol dichlorohydrin principle.* The above micro method was further modified by a change in principle, to eliminate the inconveniences and objections involving the use of antimony trichloride, i. e., anhydrous conditions, redistillation of reagents, corrosive reagent, transient color. Add 1 ml of 95% ethanol to 1.0 ml of serum and treat with 1 ml of 1.0 N potassium hydroxide in 90% ethanol. Incubate at 60° C for 20 minutes. Extract twice with petroleum ether (2.0 ml portions). Read carotene at 440 mμ. Evaporate the extract to dryness and take up in 1.0 ml of chloroform. Add 4.0 ml of activated GDH (glycerol dichlorhydrin) and read the absorption at 555 mμ and at 800 mμ. The latter reading gives the carotene content. The optical density at 555 mμ gives the vitamin A value after correction is made for the carotene color absorption at 555 mμ. The definite error is — 0.6% and the average deviation is ± 1.4% for 0.3 to 0.5 γ of vitamin A and the definite error is — 0.7% and the average deviation is ± 1.8% for 0.9 to 2.0 γ of carotene. Since the color is developed in a 5.0 ml total volume and since the capacity of the horizontal cell used is only 2.8 ml, it is possible to perform the determination on 600 λ of serum by reducing the amounts of the reagents by $^6/_{10}$. The intensity of the color developed in 3.0 ml will consequently be equivalent to that developed in 5.0 ml of solution when 1.0 ml of serum is used. By employing a horizontal cell of 1.0 ml volume for a 5 mm light path, one requires only 100 to 200 λ of serum.

Ultramicro method[17, 34]. The micro method for determining vitamin A and carotene was further reduced to require less serum, and in so doing the principle was changed so that chemical manipulation was reduced to a minimum. Place into long, slender tubes (3 mm × 10 cm) 30 to 60 λ of serum and an equal volume of alcoholic potassium, and mix. Incubate at 60° C for 20 minutes, cool, and add 60 λ of a kerosene-xylene mixture. Mix, centrifuge and then cut the tubes with a file just above the interface between the kerosene-xylene mixture and the aqueous layer. Pipet the kerosene-xylene layer into special narrow *Beckman* cells having a 1 cm light path. Read carotene at 460 mμ and Vitamin A at 328 mμ. Remove the sample to a small tube and irradiate with an ultra-violet BH-4 lamp for 30 to 60 minutes. Make a second reading at 328 mμ. This second reading represents the optical density of components that were not destroyed by radiation. The difference between this reading and the first reading at 328 mμ represents the amount of vitamin A present. The definite error is + 0.5% and the average deviation is $\pm$ 0.67% for 0.05 to 0.09 γ of carotene and the definite error is — 1.0% and the average deviation is $\pm$ 1.54% for 0.024 to 0.046 γ of vitamin A.

Gasometric Methods.

Determination of Serum Bicarbonate.

Manometric micro method[37, 44]. All steps take place in the apparatus of *Van Slyke*. Treat 1.0 ml of serum with 200 λ of 1 N lactic acid and 2.3 ml of water. Expand the liberated CO_2 to 2.0 ml volume and read the pressure. Absorb the CO_2 in 500 λ of 5 N sodium hydroxide and expand the remaining gas again to 2.0 ml and read the pressure. From the difference between these two pressures, calculate the bicarbonate content. The average deviation, under routine conditions, is $\pm$ 0.5% for 500 λ of CO_2 but this method is capable of higher precision.

Manometric ultramicro method[45]. All steps take place in the *Natelson* modification of the *Van Slyke* apparatus. Thirty microliters of serum are treated with 30 λ of 1 N lactic acid and 100 λ of water. The determination then proceeds exactly as outlined above except that the liberated gas is absorbed in 50 λ of sodium hydroxide instead of 500 λ. The average deviation is $\pm$ 1.5% for 15 λ of CO_2.

Flame Photometry. Internal Compensating Model.

Determination of Sodium and Potassium in Serum.

Original method[84–86]. Serum is diluted with a constant amount of lithium solution and the resulting solution is volatilized in a hot flame. The emitted light impinges on phototubes which are red sensitive and blue sensitive respectively.

For sodium: One hundred microliters of serum are diluted with 20 ml of lithium solution.

For Potassium: Two hundred microliters of serum are diluted with 20 ml of lithium solution.

The concentration of the lithium solution is such that the diluted serum contains 800 γ of lithium per 1.0 ml of serum.

The average deviation is $\pm$ 1.5%.

Ultramicro modification[45, 57].

For sodium: Twenty microliters of serum are diluted with 4.0 ml of lithium solution.

For potassium: Forty microliters of serum are diluted with 4.0 ml of lithium solution.

The concentration of the lithium solution is the same as above.

Concluding Remarks.

The last chapter in this field has not been written. Developments in analytical chemistry indicate the introduction of methods into the routine laboratory which may permit simultaneous determination of several components by the use of the polarograph, emission spectrophotometer (flame photometer), potentiometer, conductivity meter, isotope dilution and radioactive tracer techniques.

We may confidentially look forward to the day when we reach the ultimate goal of using for analyses only one drop of blood and thus be instrumental in aiding diagnosis and treatment. We may also predict, from the past history of the field, that the results will be more vigorous health and the saving of many lives.

Summary.

A comprehensive description is given of the micro-methods used in the author's laboratory. Titrimetric, colorimetric, and emission photometric procedures are called on to determine microgram quantities, in order to make determinations in great numbers on small blood samples. The guiding principles observed during the development of the necessary ultramethods are discussed and examples are given of the resultant working procedures.

Zusammenfassung.

Die im Laboratorium der Autoren verwendeten Mikromethoden werden zusammenfassend beschrieben. Titrimetrische, kolorimetrische, gasvolumetrische und emissionsphotometrische Verfahren werden zur Bestimmung von Mikrogramm-Mengen herangezogen, um an kleinen Blutproben eine große Zahl von Bestimmungen durchführen zu können. Die zur Ausarbeitung der benötigten Ultramethoden eingehaltenen Richtlinien werden besprochen und Beispiele der sich ergebenden Arbeitsvorschriften werden angeführt.

Résumé.

Résumé des méthodes appliquées dans les laboratoires des auteurs. Les essais de petites quantités de sang peuvent être effectués par titrimétrie, colorimétrie, gazovolumétrie et spectrophotométrie d'émission pour le dosage de quantités de l'ordre du microgramme. On énonce les directives suivies pour l'élaboration des microméthodes nécessaires et l'on donne des exemples pour les modes opératoires résultants.

Bibliography.

[1] *A. E. Sobel*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed., **17**, 242 (1945).

[2] *P. L. Kirk*, Quantitative Ultra Micro Analysis, John Wiley and Sons, New York, 1950.

[3] *D. Glick*, Technique of Histo and Cyto Chemistry, Interscience Publishers, Inc., New York, 1949.

[4] *E. J. Conway*, Micro Diffusion Analysis and Volumetric Error, 2nd ed., Crosby Lockwood, London, 1947.

[5] *I. M. Kolthoff* and *E. B. Sandell*, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, Macmillan, New York, 1943.

[6] *A. A. Benedetti-Pichler*, Introduction to the Micro Techniques of Inorganic Analysis, Wiley and Sons, New York, 1942.

[7] *K. Linderstrøm-Lang*, Nature **140**, 108 (1937).

[8] *K. Linderstrøm-Lang* and *D. Glick*, C. r. lab. Carlsberg, Ser. Chim. **22**, 300 (1937).

[9] *K. Linderstrøm-Lang* and *F. Dupsiva*, Z. physiol. Chem. **237**, 131 (1935).

[10] *K. Linderstrøm-Lang*, *A. H. Palmer*, and *H. Holter*, Z. physiol., Chem. **231**, 226 (1935).

[11] *K. Linderstrøm-Lang*, C. r. trav. lab. Carlsberg, Ser. Chim. **21**, 111 (1936).

[12] *K. Linderstrøm-Lang* and *H. Holter*, Z. physiol. Chem. **220**, 5 (1933).

[13] *D. Bruel*, *H. Holter*, *K. Linderstrøm-Lang*, and *K. Rozits*, C. r. trav. lab. Carlsberg, Ser. Chim. **25**, 289 (1946).

[14] *K. Linderstrøm-Lang* and *H. Holter*, Z. physiol. Chem. **201**, 9 (1931).

[15] *O. H. Lowry* and *T. H. Hunter*, J. Biol. Chem. **159**, 465 (1945).

[16] *O. A. Bessey*, *O. H. Lowry*, and *M. J. Brock*, J. Biol. Chem. **168**, 197 (1947).

[17] *O. A. Bessey*, *O. H. Lowry*, *M. J. Brock*, and *J. A. Lopez*, J. Biol. Chem. **166**, 177 (1946).

[18] *O. A. Bessey*, *O. H. Lowry*, and *M. J. Brock*, J. Biol. Chem. **164**, 321 (1946).

[19] *R. Gilmont*, Analyt. Chemistry **20**, 1109 (1948).

[20] *P. Brandt-Rehberg*, Biochem. J. **19**, 270 (1925).

[21] *K. Linderstrøm-Lang* and *H. Holter*, C. r. trav. lab. Carlsberg **19**, 4 (1931).

[22] *K. Linderstrøm-Lang* and *H. Holter*, C. r. trav. lab. Carlsberg **19**, 14 (1933).

[23] *P. F. Scholander*, Science **95**, 177 (1942).

[24] *P. F. Scholander*, *G. A. Edwards*, and *L. Irving*, J. Biol. Chem. **148**, 495 (1943).

[25] *P. F. Scholander* and *H. Evans*, J. Biol. Chem. **169**, 551 (1947).

[26] *J. R. Loofbourow*, Physical Identification of Vitamins and Hormones, Vol. I, Academic Press, New York, 1943.

[27] *R. A. Morton*, The Application of Absorption Spectra to the Study of Vitamins, Hormones and Coenzymes, Jarell-Ash Co., Boston, 1943.

[28] *E. B. Sandell*, Colorimetric Determinations of Traces of Metals, Vol. III., Interscience Publishers, Inc., New York, 1944.

[29] *C. F. Hiskey, J. Rabinowitz*, and *I. G. Young*, Analyt. Chemistry **22**, 1464 (1950).

[30] *C. F. Hiskey*, Analyt. Chemistry **21**, 1440 (1949).

[31] *C. F. Hiskey*, Trans. N. Y. Acad. Sci. **11**, 223 (1949).

[32] *R. Bastian*, Analyt. Chemistry, **21**, 972 (1949).

[33] *R. Bastian, R. Weberling*, and *F. Palilla*, Analyt. Chemistry **22**, 160 (1950).

[34] *O. H. Lowry* and *O. A. Bessey*, J. Biol. Chem. **163**, 633 (1946).

[35] *A. E. Sobel* and *S. Snow*, J. Biol. Chem. **171**, 617 (1947).

[36] *M. G. Mellon*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **17**, 81 (1945).

[37] *J. P. Peters* and *D. D. Van Slyke*, Quantitative Clinical Chemistry, Methods, Vol. II, 1st ed., The Williams and Wilkens Co., Baltimore, 1931.

[38] *P. F. Scholander* and *F. J. W. Roughton*, J. Ind. Hyg. Toxicol. **24**, 218 (1942).

[39] *P. F. Scholander* and *F. J. W. Roughton*, J. Biol. Chem. **148**, 551 (1943).

[40] Ibid. **148**, 573 (1943).

[41] *G. A. Edwards, P. F. Scholander*, and *F. J. W. Roughton*, J. Biol. Chem. **148**, 565 (1943).

[42] *A. Lazarow*, Micro Analytical Techniques, Glasser's Medical Physics, Vol. II, p. 498, Year Book Publishers, Inc., Chicago, 1950.

[43] *D. D. van Slyke*, J. Biol. Chem. **30**, 347 (1917).

[44] *D. D. van Slyke* and *W. C. Stadie*, J. Biol. Chem. **49**, 1 (1921).

[45] *S. Natelson*, Amer. J. Clin. Path. **21**, 1153 (1951).

[46] *D. D. van Slyke* and *J. M. Neill*, J. Biol. Chem. **61**, 523 (1924).

[47] *B. Kramer* and *F. F. Tisdall*, J. Biol. Chem. **47**, 475 (1921).

[48] *J. Trevan* and *H. W. Bainbridge*, Biochem. J. **20**, 423 (1926).

[49] *A. E. Sobel, M. Rockenmacher*, and *B. Kramer*, J. Biol. Chem. **152**, 255 (1944).

[50] *A. E. Sobel* and *S. Sklersky*, J. Biol. Chem. **122**, 665 (1937–38).

[51] *A. E. Sobel* and *B. A. Sobel*, J. Biol. Chem. **129**, 721 (1939).

[52] *A. E. Sobel* and *A. Hanok*, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **77**, 737 (1951).

[53] *D. D. van Slyke* and *J. Sendroy*, Jr., J. Biol. Chem. **58**, 523 (1923).

[54] *D. W. Wilson* and *E. G. Ball*, J. Biol. Chem. **79**, 221 (1928).

[55] *O. Schales* and *S. S. Schales*, J. Biol. Chem. **140**, 879 (1941).

[56] Ibid. **168**, 779 (1947).

[57] Modification, Dept. of Biochemistry, The Jewish Hospital of Brooklyn.

[58] *D. D. van Slyke* and *G. E. Cullen*, J. Biol. Chem. **19**, 211 (1914).

[59] Ibid. **24**, 117 (1916).

[60] *A. E. Sobel, H. Yuska*, and *J. Cohen*, J. Biol. Chem. **118**, 443 (1937).

[61] *A. E. Sobel, M. A. Mayer*, and *S. P. Gottfried*, J. Biol. Chem. **156**, 355 (1944).

[62] *T. S. Ma* and *G. Zuzaga*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **14**, 280 (1942).

[63] *A. E. Sobel, A. Hirshman*, and *L. Besman*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **19**, 927 (1947).

[64] *E. S. West, B. E. Christensen*, and *R. E. Rinehart*, J. Biol. Chem. **132**, 681 (1940).

[65] *S. Eichen*, Thesis for the Degree of Master of Science in Chemistry, Polytechnic Institute of Brooklyn, 1951.

[66] Unpublished data, Dept. of Biochemistry, The Jewish Hospital of Brooklyn.

[67] *H. W. Robinson* and *C. G. Hogden*, J. Biol. Chem. **135**, 707, 727 (1940).
[68] *R. Kingsley*, J. Lab. Clin. Med. **27**, 840 (1942).
[69] *P. L. Kirk*, Advances in Protein Chemistry, Vol. III, edited by *Anson* and *Edsall*, Academic Press, New York, 1947.
[70] *O. Folin* and *T. Wu*, J. Biol. Chem. **41**, 367 (1920).
[71] *O. Folin*, J. Biol. Chem. **67**, 357 (1926).
[72] Ibid. **82**, 83 (1929).
[73] *A. Bodansky*, J. Biol. Chem. **99**, 197 (1932).
[74] Ibid. **101**, 93 (1933).
[75] *H. Goldenberg* and *A. E. Sobel*, Submitted for publication (1950).
[76] *I. A. Kaye*, J. Lab. Clin. Med. **25**, 996 (1940).
[77] *A. E. Sobel* and *M. A. Mayer*, J. Biol. Chem. **157**, 225 (1945).
[78] *A. E. Sobel*, *J. Goodman*, and *M. Blau*, Analyt. Chemistry **23**, 516 (1951).
[79] *F. H. Carr* and *E. A. Price*, Biochem. J. **20**, 497 (1939).
[80] *M. S. Kimble*, J. Lab. Clin. Med. **24**, 1055 (1938–39).
[81] *W. J. Dann* and *K. A. Evelyn*, Biochem. J. **32**, 1008 (1938).
[82] *L. B. Pett* and *G. A. Le Page*, J. Biol. Chem. **132**, 585 (1940).
[83] *A. E. Sobel* and *H. Werbin*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 570 (1946).
[84] Instruction Manual (Perkin-Elmer Corp.) Norwalk, Conn.
[85] *M. W. Wallace*, *M. Holliday*, *M. Cushman*, and *J. R. Elkington*, J. Lab. Clin. Med. **37**, 621 (1951).
[86] *S. Natelson*, Am. J. Clin. Path. **20**, 463 (1950).

College of Pharmacy, The Ohio State University, Columbus, Ohio.

A Correlation of the Refractive Index to the Melting Point and Molecular Weight of Some Organic Compounds.

By

John A. Biles.

(Received October 18, 1951.)

In a recent paper[1] evidence was presented to show a relationship of the melting point to the refractive indices of some organic compounds. An explanation of this behavior was not proposed at the time of writing. This behavior can be explained.

The velocity of the light on travelling through a crystal is dependent on the atoms, ions, or groups present and their position occupied in the lattice. The ratio of the velocity of light in a vacuum compared to the velocity of light in a specific medium is termed the refractive index.

The electrons and nuclei in any molecule are mobile to a certain extent. When any non-polar or polar molecule is placed in an electric field, there will be a small displacement of the center of gravity of the electrons and nuclei. An induced dipole results in addition to a dipole that may already be present. The dielectric constant is a measure of this displacement.

Visible light, assumed to be electromagnetic, has the power of displacing only the electron shell. That is, visible light causes only a deformation of the electron cloud of any atom, ion, or group. The refractive index is a measure of the ease of the deformation of the electron cloud. *Maxwell*[2] derived a relationship of the refractive index for light of long wave length to the dielectric constant:

$$\varepsilon = n_{\infty}^{2}.$$

This relationship is close when the molecules are far apart. The refractivity is largest for atoms or ions with a large and loosely bound configuration. This may be illustrated by comparing the molecular refraction equivalents of the halides[3]: F^-, 2.5; Cl^-, 9.0; Br^-, 12.6; and I^-, 19.0. In ionic compounds the anions contribute overwhelmingly to the refractive index, since the electron cloud of the cations is small and

tightly held. The ease of deformation of the electron cloud is proportional to the cube of the radius of the ion, molecule, or atom[4].

The melting point of organic solids is a function of the intermolecular forces of attraction. With reference to the aliphatic dibasic acids one may conclude that packing is closer for the acids containing an even number of carbon atoms[5]. The refractivity is proportional to the number of molecules per unit volume[6].

The $\sqrt[3]{\alpha\,\beta\,\gamma}$ for biaxial crystals is used as an average refractive index for molar refraction calculations[7]. Since β is the intermediate index of refraction for biaxial crystals, its numerical value often approximates $\sqrt[3]{\alpha\,\beta\,\gamma}$. The observed molar refraction and the calculated molar refraction are close in many instances. The values are different because some atoms making up the molecule absorb some of the visible light.

A correlation of the refractive indices of some solids and their molecular weight can be made. A study[8] revealed that the average refractivity of uracil derivatives increased in the following order: uracil, 5-chlorouracil, 5-bromouracil, 5-iodouracil, 2-thio-5-iodouracil. The order is as predicted from the molar refraction equivalents.

The first three compounds mentioned show negative birefringence. The axial angle for these compounds is large. The last two compounds show positive birefringence. The axial angle for iodouracil is medium, and it is small for thioiodouracil. These factors aid in the explanation of the deviation of a gradual increase in the value for β. The numerical values for α, however, increase as the molecular weight increases.

In unsymmetrical structures the distortion of the electron cloud varies with the direction of propagation of light. Therefore, the velocity of the light varies with the direction of propagation. Such structures show double refraction. The magnitude of double refraction (birefringence) and the optic sign has been used in predicting molecular orientations[9, 10].

Consider the unsymmetrical structures as being planar. The refraction of polarized light will be greatest when the light vibrates in the plane of the structure. Two high and comparable indices of refraction are expected for light polarized in the plane of the group. A much lower index of refraction is expected for light vibrating perpendicular to the planar structure. If the crystal contains planar molecules or groups with all their planes parallel, a large negative birefringence is expected. Examples of this class are diketopiperazine, hypoxanthine nitrate, and sodium nitrate. Cleavage, perpendicular to alpha, is usually excellent as evidenced by hypoxanthine nitrate and the micas.

If the planar groups are not parallel to each other but are parallel to a direction, large positive birefringence is expected. The highest index will parallel the direction. Benzene, iodouracil, and urea are

examples of this class. If the planar groups are of a random orientation, as in resorcinol, the birefringence is low and the crystal is almost isotropic.

Should elongated molecules crystallize all parallel to one direction, a large positive birefringence results. Long chain hydrocarbons illustrate such an orientation. If all the elongated groups crystallize parallel to a plane, but not to each other, a large negative birefringence is expected, as evidenced by octadecyl ammonium chloride[11]. The solid is almost isotropic if the elongated molecules crystallize in a random fashion. Carbon dioxide is an example of this class.

In addition to predicting orientations of known molecular structures, such data are valuable in orientation studies of fibers, proteins and muscular contraction, plastics, and rubber. The data aid also in X-ray studies.

Lonsdale and *Krishnan*[12] have formulated mathematical relationships between crystal and molecular magnetic anisotropies and molecular orientation for the different crystal systems. Magnetic anisotropy has been more useful in determining molecular orientations than optical anisotropy because of the limitations of the latter[13]. Optical measurements have the same value in theory. The birefringence of the crystal, however, is not the same as that of the individual molecules because of the optical dipoles induced in the neighboring molecules. If the relative positions of the molecules in the crystal were considered, the optical constants of the crystal could be correlated with each molecule. Therefore, the problem of determining molecular orientations from optical anisotropy is more complicated than the comparative problem with magnetic anisotropy.

Zusammenfassung.

Die Beziehungen zwischen Kristallbau, Form und Anordnung der Moleküle einerseits, Refraktion und Doppelbrechung anderseits werden unter Hinweis auf die einschlägige Literatur kurz besprochen. Kristalloptische Messungen können Auskunft über die Anordnung von Molekülen bekannter Struktur im Kristall geben und sie sind wertvoll für das Studium der Molekülorientierung in Fasern, Kunststoffen, Kautschuk, Proteinen und bei der Muskelkontraktion. Kenntnis des kristalloptischen Verhaltens erleichtert ferner die Untersuchung der Kristallstruktur mit Röntgenstrahlen.

Résumé.

D'une part, les relations entre la structure cristalline, la forme et l'arrangement des molécules, d'autre part, la réfraction et la biréfringence, sont brièvement passés en revue avec une allusion à la littérature correspondante. Les mesures cristallo-optiques peuvent donner des renseignements sur l'arrangement des molécules de structure connue dans le cristal et elles sont précieuses pour l'étude de l'orientation des molécules dans les fibres, les matières artificielles, le caoutchouc, les protéines et pour l'étude de la contraction musculaire. La connaissance des propriétés cristallo-optiques simplifie en outre la recherche de la structure cristalline avec les rayons X.

Literature Cited.

[1] *R. N. Castle*, Mikrochem. **38**, 92 (1951).

[2] *S. Glasstone*, Textbook of Physical Chemistry, 2nd Ed., D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1946, p. 536.

[3] Ibid. p. 540.

[4] Ibid. p. 542.

[5] *S. M. McElvain*, The Characterization of Organic Compounds, The MacMillan Company, New York, 1946, p. 53.

[6] *S. Glasstone*, op. cit., pp. 535, 542.

[7] Armour Research Foundation, Analyt. Chemistry **20**, 274 (1948).

[8] *J. A. Biles, N. F. Witt* and *C. F. Poe*, Mikrochem. **38**, 591 (1951).

[9] *R. C. Evans*, An Introduction to Crystal Chemistry, Cambridge University Press, London, 1939, p. 270.

[10] *A. F. Wells*, Structural Inorganic Chemistry, 2nd Ed., Oxford University Press, London, 1950, p. 211.

[11] *J. D. Bernal*, Nature **129**, 870 (1932).

[12] *K. Lonsdale* and *K. S. Krishnan*, Proc. Royal Soc. London A **156**, 597 (1936).

[13] *K. S. Krishnan, B. C. Guha*, and *S. Banerjee*, Trans. Royal Soc. London A **231**, 235 (1933).

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Zur Mikroanalyse von hygroskopischen Flüssigkeiten.

Von

H. Goldberger und **M. Pöhm.**

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 12. November 1951.)

Flüssigkeiten werden gewöhnlich für die Analyse in eine Kapillare aufgesaugt und so zur Wägung gebracht; bei hygroskopischen Flüssigkeiten ist hiebei zu beachten, daß sie, ohne aus der Luft Wasser anziehen zu können, in die Kapillare gelangen. *H. K. Alber*[1] hat in einer systematischen Arbeit für verschiedene Klassen von hygroskopischen Flüssigkeiten besondere Vorschriften für die Vorbehandlung und Wägung zur Analyse angegeben. Wenn jedoch nur eine geringe Menge des zu analysierenden Öls zur Verfügung steht, wie dies bei Naturstoffen häufig vorkommt, ist für hygroskopische Flüssigkeiten nach den üblichen Verfahren eine richtige Einwaage nicht gewährleistet. Zur Vorbereitung von hygroskopischen, im Vakuum ohne Zersetzung destillierbaren Ölen zur Analyse hat sich das im folgenden beschriebene einfache Gerät auch für geringste Mengen bewährt*.

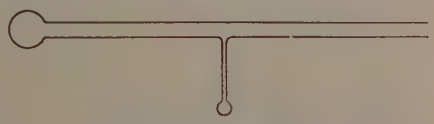


Abb. 1. $^1/_2$ nat. Größe.

An ein Glasrohr mit einer Endkugel ($d = 1$ cm) wird seitlich ein Kapillarröhrchen (zirka 1,5 mm weit und 2 cm lang) angesetzt, dessen Ende zu einer Kugel ($d = 3$ mm) aufgeblasen ist (Abb. 1).

Ungefähr 4 bis 5 mg des zu analysierenden Öls werden mittels einer Kapillarpipette in die Endkugel gebracht, wenn nötig unter Verwendung eines tief siedenden Lösungsmittels (Äther, Aceton, usw.). Die Substanz wird nun im Vakuum, eventuell unter Vorschalten eines Phosphorpentoxyd-

* Das Gerät wurde u. a. zur Analyse der sehr stark hygroskopischen Basen Laburnin[2] und 12-Ketospartein[3] verwendet.

Rohres, durch Erhitzen der Endkugel in einem Luftbad bis zum seitlichen Ansatz destilliert. Durch Kühlen mit einem feuchten Lappen und vorsichtiges Vermindern des Vakuums gelingt es ohne Schwierigkeiten, zirka 3,5 mg Substanz in die kleine Kugel zu bringen; die Kapillare wird sodann abgeschmolzen, und durch kurzes Zentrifugieren mittels einer Handzentrifuge in der Kapillare verbliebene Flüssigkeit in die kleine Kugel abgeschleudert. Vor der Wägung im Platinschiffchen oder in einer Platindrahtrolle wird die Spitze abgebrochen. Bei leicht zersetzlichen Substanzen empfiehlt es sich, nicht die Kapillare, sondern das Destillationsrohr an der Pumpe abzuschmelzen, und die Kapillare erst vor der Wägung abzuschneiden; während des Zentrifugierens und Wägens wird dann ein 1 cm langes und 1 mm starkes Glasstäbchen, das an einem Ende etwas verdickt ist, in die Kapillare eingeführt, womit die Diffusion von feuchter Luft in die kleine Kugel verhindert wird. Einige Zeit nach beendeter Verbrennung (Wasserhaut!) wird zurückgewogen.

Für die sorgfältige Ausführung von Analysen unter Verwendung des beschriebenen Gerätes danken wir Herrn Dr. *G. Kainz*.

Zusammenfassung.

Ein Hilfsgerät zur mikroanalytischen Verbrennung von stark hygroskopischen Flüssigkeiten wird beschrieben.

Summary.

An accessory apparatus is described for the combustion of highly hygroscopic liquids.

Résumé.

On décrit un appareil pour faciliter la combustion microanalytique de liquides fortement hygroscopiques.

Literatur.

[1] *H. K. Alber*, Mikrochem. **25**, 167 (1938).
[2] *F. Galinovsky, H. Goldberger* und *M. Pöhm*, Monatsh. Chem. **80**, 550 (1949).
[3] *F. Galinovsky* und *M. Pöhm*, Monatsh. Chem. **80**, 864 (1949).

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Über den Reaktionsvorgang beim Kaliumaufschluß organischer Substanzen. IV.

Von

Gerald Kainz und Albert Resch.

(Eingelangt am 13. November 1951.)

Bisherige Arbeiten[1–4] über den Kaliumaufschluß haben gezeigt, daß sich auf dieser Grundlage exakte und doch einfache Verfahren zur Bestimmung von Schwefel, Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen aufbauen lassen.

Die Ausarbeitung dieser Verfahren war allerdings nicht einfach: obwohl der Kaliumaufschluß quantitativ verläuft, kann die titrimetrische Erfassung des Schwefels bzw. der Halogene, durch Produkte, die beim Aufschluß nebenher entstehen, erheblich gestört werden. Es gelang zunächst auf empirischem Wege, diese Störungen auszuschalten und exakte Bestimmungen auszuarbeiten. Dennoch schien es wünschenswert, aufbauend auf den gemachten Erfahrungen, die bisher nicht näher bekannten Nebenprodukte des Kaliumaufschlusses aufzuklären. Eine genauere Kenntnis des Reaktionsvorganges war auch im Interesse weiterer Bestimmungsmethoden gelegen.

Von diesen Nebenprodukten war lediglich bekannt, daß sie beim Abbau *jeder* organischen Substanz mittels Kalium entstehen und die jodometrische Titration stören (Defizit an Jod). Über ihre Natur konnte bisher wegen der äußerst geringen, in Betracht kommenden Mengen, keine genauere Angabe gemacht werden. *Zimmermann*[1], der erstmals auf diese Produkte aufmerksam machte, hielt sie für „ungesättigte, wasserlösliche, jodverbrauchende Krackverbindungen".

Schon aus früheren Versuchen[3] wußten wir, daß diese Nebenprodukte des Kaliumaufschlusses thermisch sehr resistent sind. Selbst durch starkes Erhitzen des Aufschlußröhrchens konnten diese Produkte nicht entfernt werden, obwohl durch eine solche Behandlung organische Substanzen zerstört oder verflüchtigt werden müßten. Ihre Menge

blieb, wie wir aus dem Jodverbrauch schließen konnten, annähernd gleich. Als thermisch ziemlich resistente Substanz konnten wir zunächst in der Schmelze Kaliumacetylid finden. Die quantitative Bestimmung desselben ergab, daß etwa 10 bis 15 Prozent des Kohlenstoffes der organischen Substanz mit Kalium unter Bildung von Acetylid reagieren. Dies ist insofern bemerkenswert, da Kohlenstoff allein (in Form von Graphit) mit Kalium kein Acetylid bildet (*Abegg*[5], *U. Hofmann*[6]). Bei Hydrolyse der Aufschlußmasse entsteht daraus Acetylen. Wie sich aber zeigte, verbraucht das gebildete Acetylen unter den Versuchsbedingungen kein Jod. Auch Sekundärprodukte des Acetylens, die Jod verbrauchen, waren nicht feststellbar. Somit kann Acetylen nicht für das Joddefizit verantwortlich gemacht werden.

Einen näheren Einblick in die Natur der störenden Nebenprodukte hofften wir dadurch zu gewinnen, daß wir ihre Jodaufnahme studierten. Versetzt man das ursprüngliche (alkalische) Aufschlußeluat mit Jodlösung, so wird — in Übereinstimmung mit *Zimmermann*[1] — eine bedeutende Menge Jod verbraucht. *Zimmermann* schloß auf Grund dieses Versuches auf die oben erwähnten „ungesättigten Krackverbindungen". Gibt man hingegen, wie wir[3] fanden, die Jodlösung zum neutralisierten Aufschlußeluat, so wird kein Jod verbraucht. Hierdurch schien es schon unwahrscheinlich, daß das Joddefizit durch eine Anlagerung von Jod an ungesättigte Verbindungen zustande kommt. Ungesättigte Verbindungen müßten nämlich — wenn unter diesen Bedingungen überhaupt — Jod auch in neutraler bzw. in saurer Lösung anlagern. Unsere Erklärung war nun folgende: beim Versuch in alkalischer Lösung bildet sich intermediär Hypojodit, das als starkes Oxydationsmittel auf die Nebenprodukte des Kaliumaufschlusses einwirkt und dabei zum Teil reduziert wird. Tatsächlich konnten wir die gesamte Jodmenge, die bei der Rücktitration fehlte, in reduziertem Zustand als Jodid wiederfinden. Jod hingegen (in neutraler oder saurer Lösung) vermag diese Produkte nicht zu oxydieren.

Einen weiteren Beweis für unsere Feststellung, daß die beobachtete Störung auf einem Oxydationsvorgang beruht, lieferte die Einwirkung verschiedener anderer Oxydationsmittel; diese wurden in gleicher Weise, wie vorhin Hypojodit, reduziert. Überraschend war hierbei der Befund, daß der Verbrauch an Oxydationsmittel parallel ging mit dessen Oxydationspotential. Der Verbrauch nahm nämlich in der Reihenfolge: Natriumhypojodit, Natriumhypochlorit, Kaliumpermanganat, Cer-IV-sulfat, Kaliumdichromat, Kaliumjodat, Eisen-III-chlorid ab. Bei Arsensäure reichte das Oxydationspotential nicht mehr aus; sie wurde nicht reduziert. Ebenso verhält sich das im Potential etwas tiefer liegende Jod (in Kaliumjodidlösung).

Demnach mußte beim Aufschließen organischer Verbindungen mit Kalium eine *oxydierbare Substanz* entstehen. Um diese zu isolieren, zersetzten wir 10 Kaliumaufschlüsse von organischen Substanzen mit Wasser; die erhaltene Lösung extrahierten wir, ohne von der beim Aufschluß entstandenen Kohle abzufiltrieren, erst alkalisch, dann neutral und schließlich sauer mit Äther. Nach 60stündiger Extraktion war im Äther nicht die geringste Menge einer oxydierbaren Substanz festzustellen. Nachdem also diese selbst nicht extrahierbar war, versuchten wir ihr Oxydationsprodukt zu isolieren. Hierzu oxydierten wir die kohlehaltige Lösung (von weiteren 10 Aufschlüssen) mit Silberoxyd. Auch dabei konnte nach Ätherextraktion keine organische Substanz gefunden werden. Ebenso führten Versuche, die oxydierbare bzw. die oxydierte Substanz durch Wasserdampfdestillation zu isolieren, zu einem eindeutig negativen Ergebnis.

Nach obigen Versuchen ist die gesuchte oxydierbare Substanz nicht extrahierbar, nicht wasserdampfflüchtig, aber thermisch sehr stabil. Schon dadurch schien es wahrscheinlich, daß die oxydierbare Substanz mit der Kohle, die sich beim Abbau jeder organischen Substanz mit Kalium bildet, identisch sein könnte. Wenn dies zutraf, durfte die Lösung nach Abtrennung der Kohle kein Oxydationsmittel mehr verbrauchen. Es war allerdings nicht leicht, dies quantitativ durch Filtration durch Glassinterplatten zu erreichen, da sogar durch G-4-Filter noch feinstverteilte Kohle hindurchgeht. Um auch Kohleteilchen kolloidaler Dimension abtrennen zu können, führten wir eine Dialyse der Aufschlußlösung durch. Nach beendeter Dialyse verbrauchte das Dialysat nicht die geringste Menge eines Oxydationsmittels, während die zurückbleibende (kohlehaltige) Suspension einen beträchtlichen Verbrauch aufwies.

Aus obigen Versuchen, insbesondere aus dem Dialyseversuch, folgt mit größter Wahrscheinlichkeit, daß die Kohle als Trägerin der reduzierenden Eigenschaft bzw. als die gesuchte oxydierbare Substanz anzusehen ist*. Diese Eigenschaft kommt vorwiegend der feinstverteilten Kohle zu. Filtriert man nämlich die Aufschlußlösung (durch G-4-Filter), so verbraucht das Filtrat, in dem sich nur feinstverteilte Kohle befindet, viel mehr Oxydationsmittel als die große Menge grobkörniger Kohle am Filter. Es ist nicht ausgeschlossen, daß ein Teil der feinstverteilten Kohle in kolloidaler Dispersion vorliegt.

So haben die Aufschlußlösungen viele Eigenschaften gemeinsam mit der von *A. Fumkin*[10] hergestellten *kolloidalen Kohle*. Solche kolloidale Kohle-

* Es ist bekannt, daß Kohle sogar von sehr verdünnten Oxydationslösungen angegriffen wird (vgl. *A. Wassermann*[7]). Weiters sei darauf verwiesen, daß Kalium auf Kohle (Graphit) derart einwirkt, daß eine Aufteilung des Graphits in kleinere Primärteilchen erfolgt, die dann leichter oxydierbar sind (*Fredenhagen*[8], *Schleede*[9]).

lösungen (mit negativer Aufladung) sind in alkalischem Medium sehr beständig, während sie durch Säure koaguliert werden. Daß auch in der Aufschlußlösung eine Veränderung durch Neutralisation eintritt, geht aus dem Verbrauch an Oxydationsmittel hervor: dieser ist nach Neutralisation wesentlich geringer als vorher in alkalischer Lösung. Durch Zugabe von Wasserstoffionen dürften sich die Kohleteilchen zu größeren Aggregaten vereinigen, die, wie oben angeführt, weit schwerer oxydiert werden.

Die Befunde dieser Arbeit stehen in vollem Einklang mit der bereits empirisch gefundenen Methodik zur Ausschaltung der Störungen und bestätigen neuerlich die Exaktheit der bisher beschriebenen Bestimmungsmethoden[1–4], die auf dem Kaliumaufschluß beruhen.

Experimenteller Teil.

I. Prüfung auf flüchtige Nebenprodukte des Kaliumaufschlusses, die Jod verbrauchen.

Schon früher hatten wir qualitativ bei der Zersetzung des Kaliumaufschlusses Acetylen nachgewiesen (Mitt. II). Zur quantitativen Bestimmung desselben wurde eine genaue Einwaage von Benzoesäure* mit Kalium in üblicher Weise aufgeschlossen. Zur Erzielung korrekter Ergebnisse war es notwendig, das Kalium weitestgehend vom Steinöl oder Petroläther zu befreien. Nach dem Erkalten wurde der obere Teil des Röhrchens abgesprengt und der untere Teil mit der Aufschlußmasse in eine Zersetzungsapparatur gebracht. Diese bestand aus einem Schliffkölbchen mit Kühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr. An den Kühler war eine Absorptionsvorlage mit *Ilosvay*schem Reagens angeschlossen (Reagens: 0,75 g Kupfer-I-chlorid, aufgelöst in 3 ml konz. Ammoniak, mit 2,5 g Hydroxylaminhydrochlorid und 1,5 g Ammoniumchlorid versetzt und mit Wasser auf 50 ml verdünnt). Der Aufschluß wurde dann mit Wasser zersetzt und Stickstoff durchgeleitet, um das entstandene Acetylen überzuführen. Es fiel sofort eine bedeutende Menge von dunkelrotem Kupfer-I-acetylid aus. Nachdem Acetylen quantitativ übergetrieben war, wurde die Fällung auf ein *Pregl*sches Filterröhrchen gebracht und mit Wasser, das 2% Ammoniak und 0,5% Hydroxylaminhydrochlorid enthielt, ausgewaschen. Der Niederschlag wurde auf dem Filter mit Salzsäure gelöst, zur Oxydation des Kupfers mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und mit Schwefelsäure abgeraucht. Nach dem Aufnehmen des Rückstandes in Wasser wurde das Kupfer jodometrisch bestimmt und daraus die Acetylenmenge berechnet (2 Cu entsprechen 1 Acetylen). Im Mittel (aus fünf Versuchen) wurden beim Aufschluß 10 Prozent des Kohlenstoffes der eingewogenen Substanz in Acetylid übergeführt.

Zur Prüfung des Jodverbrauches von Acetylen und von eventuellen anderen flüchtigen Verbindungen aus der Kaliumschmelze wurde ein weiterer Aufschluß mit Wasser in der obigen Apparatur zersetzt und Stickstoff durchgeleitet. Die Vorlage war mit 10 ml frischbereiteter 0,01-n Natriumhypojoditlösung beschickt. Sowohl in der Kälte wie auch beim Erhitzen der alkalischen, bzw. der angesäuerten Aufschlußlösung war jodometrisch kein Verbrauch

* An Stelle von Benzoesäure kann auch jede andere organische Substanz verwendet werden.

an Hypojodit festzustellen. Den gleichen Versuch wiederholten wir auch mit einer sauren Jodlösung in der Vorlage (zur Vermeidung von Jodverlusten mußte eine zweite Vorlage mit gestellter Thiosulfatlösung angeschlossen werden). Es wurde hierbei kein Jod verbraucht. Daraus geht hervor, daß beim Kaliumaufschluß keine flüchtigen Verbindungen entstehen, die Jod oder Hypojodit verbrauchen.

II. Prüfung auf Nebenprodukte des Kaliumaufschlusses in der Aufschlußlösung.

Zu den folgenden Versuchen wurden je 6,0 mg Benzoesäure mit Kalium aufgeschlossen und das geöffnete Röhrchen nochmals in der Flamme geglüht. (In analogen Versuchen wurden auch andere organische Substanzen, vor allem Kohlenwasserstoffe verwendet. Die Ergebnisse waren dieselben wie im folgenden bei der Benzoesäure beschrieben.) Die Zersetzung des Aufschlusses erfolgte mit Wasser*. Die Aufschlußlösung wurde sodann durch ein G-1 Filter, das mit Seesand (vgl. Mitt. I) überschichtet war, von den groben Kohleanteilen abfiltriert. Alle in den folgenden Versuchen verwendeten Aufschlußlösungen wurden auf diese Weise hergestellt.

Jodverbrauch der alkalischen Aufschlußlösung und Ursache des Joddefizits.

Die ursprüngliche alkalische Aufschlußlösung wurde mit 5,00 ml einer 0,01-n wäßrigen Jodlösung versetzt. Hierbei wird Hypojodit gebildet, das augenblicklich auf die Aufschlußlösung einwirkt. Zur Bestimmung des nicht verbrauchten Hypojodits wurde sodann mit 2-n Schwefelsäure angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit 0,01-n Thiosulfatlösung zurückgemessen (Verbrauch = 2,60 ml). Daraus ergibt sich, daß die Aufschlußlösung 2,40 ml 0,01-n Jodlösung verbrauchte (dieser Wert schwankt naturgemäß etwas von Aufschluß zu Aufschluß). Zu demselben Ergebnis gelangt man auch, wenn man die Jodlösung aus Jodat und Jodid in der (alkalischen) Aufschlußlösung durch tropfenweises Ansäuern und Umschütteln herstellt, wobei sich auch zuerst Hypojodit bildet.

Um festzustellen, ob das fehlende Jod an ungesättigte Verbindungen angelagert oder reduziert wurde, führten wir folgenden Versuch aus: Die alkalische Aufschlußlösung wurde mit 5,00 ml 0,01-n Jodlösung (in Tetrachlorkohlenstoff) versetzt. Eine wäßrige Jodlösung konnte nicht verwendet werden, weil das darin enthaltene Kaliumjodid stören würde. Die Jodlösung setzte sich beim Umschütteln zu Hypojodit um. Dieses wurde einige Minuten auf die Aufschlußlösung einwirken gelassen. Zur Rückbestimmung des unverbrauchten Jods wurde mit Schwefelsäure angesäuert, das in Freiheit gesetzte Jod durch Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff von der wäßrigen Lösung abgetrennt und mit Thiosulfat titriert (Verbrauch an Thiosulfat = = 2,81 statt 5,00 ml. Defizit an Jod = 2,19 ml 0,01-n Lösung). Sodann wurde die wäßrige Phase auf einen etwaigen Jodidgehalt untersucht. Es konnte tatsächlich Jodid nachgewiesen werden. Die quantitative Bestimmung desselben ergab einen Verbrauch von 2,21 ml 0,01-n Silbernitratlösung. Daraus geht hervor, daß das Joddefizit ausschließlich durch Reduktion des Hypojodits (durch eine oxydierbare Substanz) zustande gekommen ist.

---

* Die Zersetzung des Aufschlusses würde zwar mit Alkohol ruhiger verlaufen, doch könnte dieser bei den nachfolgenden Oxydationsversuchen stören.

Jodverbrauch der neutralisierten Aufschlußlösung.

Die alkalische Aufschlußlösung wurde zuerst mit Schwefelsäure neutralisiert und dann mit 5,00 ml 0,01 n Jodlösung versetzt. Bei der Rücktitration wurde kein Defizit an Jod festgestellt.

III. Bestimmung und Abtrennung der oxydierbaren Substanz.

Verbrauch an Oxydationsmittel.

Auf die filtrierten Aufschlußlösungen wurden jeweils 5,00 ml einer 0,01-n Lösung der unten angeführten Oxydationsmittel einwirken gelassen. Um vollkommen gleiche Versuchsbedingungen zu haben, wurden die Lösungen von acht Aufschlüssen vermischt und die Oxydationsversuche mit je einem Achtel der Gesamtlösung ausgeführt. Nach einigen Minuten wurde das nicht verbrauchte Oxydationsmittel zurückgemessen.

Vorgelegtes Oxydationsmittel: 5,00 ml 0,01-n Lösung	Verbrauchte Menge Oxydationsmittel in ml
Natriumhypojodit (in alkalischer Lösung)	2,40
Natriumhypochlorit (in alkalischer Lösung)	2,37
Kaliumpermanganat (in saurer Lösung*)	1,89
Cer-IV-sulfat (in saurer Lösung)	1,79
Kaliumdichromat (in saurer Lösung)	1,50
Kaliumjodat (in saurer Lösung)	1,20
Eisen-III-chlorid (in saurer Lösung)	0,44
Natriumarsenat (in saurer Lösung)	0,00
Jod (in saurer Kaliumjodidlösung)	0,00

* Bei den Oxydationsversuchen in saurer Lösung wurde die alkalische Aufschlußlösung mit dem bereits angesäuerten Oxydationsmittel versetzt.

Bemerkenswert ist die Einwirkung von Oxydationsmitteln höherer Konzentration auf die Kohle: so läßt sich, wie wir bereits bei der Brombestimmung erwähnt haben, beim Erhitzen der kohlehaltigen Lösung mit 1 n Hypochloritlösung eine Gelbfärbung an der *groben* Kohle beobachten, was wohl auf die Bildung von Graphitsäure zurückzuführen sein dürfte. Es ist bereits bekannt, daß durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Graphit Graphitsäure entsteht, die eine gelbe bis braune Farbe besitzt (*H. Thiele*[11], *U. Hofmann*[6]). Diese ist leicht wieder zu Graphit reduzierbar. Wir konnten diese Erscheinung auch bei Zugabe der reduzierenden Formiatlösung beobachten, wobei die Gelbfärbung verschwand.

Veränderung durch Zugabe von Wasserstoffionen.

Die Aufschlußlösungen sind, solange sie alkalisch sind, ziemlich beständig und verbrauchen nach längerem Stehen und sogar nach 10 Minuten langem Kochen (an der Luft) annähernd dieselbe Menge Oxydationsmittel wie unmittelbar nach ihrer Herstellung. Eine sprunghafte Verminderung des Verbrauches an Oxydationslösung wurde jedoch durch Zugabe von Wasserstoffionen (Neutralisation) verursacht. Dies geht aus folgendem Versuch hervor: Die Aufschlußlösung wurde vor Zugabe des Oxydationsmittels mit Schwefelsäure neutralisiert und dann sofort wieder alkalisch gemacht. Hierauf

wurden 5,00 ml 0,01-n Hypojoditlösung einwirken gelassen. Joddefizit: 0,37 ml. Derselbe Oxydationsversuch wurde auch ohne vorgehende Neutralisation durchgeführt. Joddefizit: 2,40 ml.

Versuche mit Glassinterfiltern.

Die vereinigten Lösungen von vier Aufschlüssen wurden zu je einem Viertel durch Jenaer Glassinterfilter (G-1 bis G-4) filtriert und zu den einzelnen Filtraten je 5,00 ml 0,01-n Jodsäure gegeben. Die von der Aufschlußlösung nicht verbrauchte Jodsäuremenge wurde zurücktitriert. Die durch die einzelnen Filter filtrierten Lösungen verbrauchten folgende Mengen an 0,01-n Jodsäure: 1,16 ml (G-1), 1,10 ml (G-2), 0,97 ml (G-3), 0,83 ml (G-4). Mit abnehmender Porenweite des Filters war also nur eine relativ geringe Abnahme des Verbrauches an Oxydationsmittel festzustellen. Die auf dem G-1 Filter verbleibende grobkörnige Aufschlußkohle (von einem Aufschluß) verbrauchte 0,32 ml Jodsäure.

Abtrennung der Kohle durch Dialyse.

Die durch G-1 filtrierte Lösung von zwei Aufschlüssen wurde geteilt und die eine Hälfte der Lösung solange tropfenweise mit Schwefelsäure versetzt, bis sie nur mehr schwach alkalisch reagierte* (Tüpfeln auf Phenolphtaleinpapier). Diese Lösung wurde dann durch eine Cellophanmembran gegen destilliertes Wasser dialysiert. Das Dialysat verbrauchte nach 24 Stunden 0,01 ml 0,01-n Jodsäurelösung und nach 72 Stunden weitere 0,02 ml. Um zu prüfen, ob der Befund der Dialyse etwa durch blosse Einwirkung des Luftsauerstoffes zustande gekommen wäre, führten wir folgenden Versuch mit der anderen Hälfte der Lösung aus: diese wurde 72 Stunden an der Luft stehen gelassen und verbrauchte dann 1,07 ml 0,01-n Jodsäure.

Dem Vorstand des II. Chemischen Universitätslaboratoriums, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, danken wir für die fördernde Unterstützung dieser Arbeit.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Reaktionsvorgang beim Aufschluß organischer Substanzen mittels Kalium eingehend studiert. Durch Kalium wird die organische Substanz quantitativ unter Reduktion aufgeschlossen. Bisher nahm man an, daß hierbei auch organische Nebenprodukte entstehen, da unter gewissen Bedingungen die jodometrische Titration in der Aufschlußlösung gestört wurde. Diese Nebenprodukte hielt man für jodverbrauchende, wasserlösliche Krackprodukte. Wir konnten zeigen, daß es sich lediglich um feinstverteilte Kohle handelt, die beim Aufschluß jeder organischen Substanz entsteht und die durch ihre reduzierende Eigenschaft stören kann. Andere organische Nebenprodukte, die analytisch stören würden, konnten nicht nachgewiesen werden. Bezüglich des Reaktionsvorganges beim Kaliumaufschluß ergibt

* Eine Dialyse der ursprünglichen Lösung ist wegen ihrer starken Alkalität bei Verwendung von Cellophan als Dialysenmembran nicht möglich.

sich damit folgendes Bild: Kalium entzieht der organischen Substanz den Sauerstoff, der Wasserstoff wird elementar frei (*Pepkowitz*[12]). Ein Teil des entstehenden Kohlenstoffes bildet mit dem Kalium Kaliumacetylid, das bei der Zersetzung des Aufschlusses Acetylen liefert. Bei stickstoffhaltigen Substanzen entsteht auch Kaliumcyanid. Weitere Elemente, wie Schwefel und die Halogene, werden quantitativ in die ionisierte Form übergeführt und dabei bis zur niedrigsten Stufe reduziert. Damit ist auch die Exaktheit der bisher beschriebenen Bestimmungsverfahren von Schwefel[1], Jod[2], Brom[3] und Chlor[4] in organischen Substanzen mittels Kaliumaufschluß neuerlich bewiesen.

Summary.

An intensive study was made of the reaction occuring when organic materials are decomposed by means of potassium. The organic substance is quantitatively disintegrated by potassium which acts as a reductant. Previously it was assumed that organic side products were also formed, since under certain conditions the iodometric titration was interfered within the decomposition solution. These side products were supposed to be iodine-consuming, water-soluble cracking products. The authors showed that actually very finely divided carbon is involved; it is formed whenever organic materials are decomposed, and its reducing properties interfere. Other organic side products, which might interfere in the analysis, could not be detected. Regarding the disintegration process during the potassium decomposition, the following picture obtains: potassium withdraws the oxygen from the organic material; the hydrogen is set free (*Pepkowitz*[12]). A part of the resulting carbon combines with the potassium to form potassium acetylide, which produces acetylene when the disintegration mass is decomposed. With nitrogenous materials, potassium cyanide is also formed. Other elements, such as sulfur and the halogens, are quantitatively converted into the ionized form, and thus reduced to the lowest state. Thus the exactness of the previously described procedures for the determination of sulfur[1], iodine[2], bromine[3], and chlorine[4] in organic substances by means of potassium decomposition has been again demonstrated.

Résumé.

On étudie à fond dans le présent travail, le processus réactionnel de la désintégration des matières organiques au moyen du potassium. La substance organique est réduite quantitativement par l'attaque au potassium. Jusqu'à maintenant, on croyait qu'il se formait, au cours de l'attaque, des produits organiques secondaires car, sous certaines conditions, le titrage iodométrique de la solution attaquée était troublé. On considérait ces corps secondaires comme des produits de cracking solubles dans l'eau et consommant de l'iode. Nous avons pu montrer qu'il ne s'agissait que de charbon finement divisé qui se forme au cours de l'attaque de toute substance organique et qui peut troubler par sa propriété réductrice. On n'a pas pu caractériser d'autres produits secondaires organiques susceptibles de produire des troubles analytiques. Relativement au processus de la réaction d'attaque au potassium, on peut dresser le tableau suivant: le potassium capte l'oxygène de la substance organique et l'hydrogène est libéré (*Pepkowitz*[12]). Une partie du carbone

formé donne avec le potassium de l'acétylure qui conduit à l'acétylène au cours de la décomposition. Dans le cas des substances azotées, il se forme aussi du cyanure de potassium. D'autres éléments comme le soufre et les halogènes sont convertis intégralement en la forme ionisée et en même temps réduits sous la valence la plus basse; par conséquent, l'exactitude des procédés de dosage déjà décrits pour le soufre[1], l'iode[2], le brome[3] et le chlore[4] dans les matières organiques est de nouveau prouvée.

Literatur.

[1] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 15 (1943); **33**, 122 (1946); **35**, 80 (1950).
[2] *G. Kainz*, Mikrochem. **35**, 466 (1950).
[3] *G. Kainz*, Mikrochem. **38**, 124 (1951).
[4] *G. Kainz* und *A. Resch*, Mikrochem. **39**, 1 (1952).
[5] *R. Abegg*, Handbuch der anorganischen Chemie, 3. Bd., 2. Abt., Verlag S. Hirzel, Leipzig, 1909, S. 41.
[6] *U. Hofmann*, Erg. exakt. Naturwiss. **18**, 229—56 (1939); daselbst auch weitere Literaturangaben.
[7] *A. Wassermann*, Z. physik. Chem. **149**, 223 (1930).
[8] *K. Fredenhagen*, *P. Cadenbach* und *H. Suck*, Z. anorg. Chem. **158**, 249 (1926); **178**, 353 (1929).
[9] *A. Schleede* und *M. Wellmann*, Z. physik. Chem. (B) **18**, 1 (1932).
[10] *A. Frumkin*, Kolloid-Z. **51**, 123 (1930).
[11] *H. Thiele*, Kolloid-Z. **80**, 1 (1937).
[12] *L. P. Pepkowitz* und *E. R. Proud*, Analyt. Chemistry **21**, 1000 (1949).

Über zwei Spezial-Kofler-Heizbänke und ihre Anwendung.

Von

W. Kofler, Innsbruck.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 19. November 1951.)

Im folgenden werden zwei Heizbänke beschrieben, die für viele spezielle Zwecke mit Vorteil verwendet werden können. Eine davon umfaßt bei gleicher Länge wie die normale Heizbank nur ein Temperaturintervall von etwa 100° (80 bis 180°). Die zweite erreicht durch eine am rechten Ende angebrachte Vorrichtung für Eiskühlung als untere Grenze 10° C.

Heizbank mit gedehntem Temperaturbereich 80 bis 180° C.

Die Genauigkeit der Schmelzpunktbestimmung auf der normalen *Kofler*-Heizbank (norm. H. B.)*, die einen Temperaturbereich von 50 bis 260° umfaßt[1], ist für die allermeisten Zwecke vollauf genügend. Bei sorgfältiger Arbeitsweise, die insbesondere durch die Beigabe von acht Eichsubstanzen ermöglicht ist, deren Schmelzpunkte auf das ganze Intervall der Heizbank verteilt sind, ist der zu erwartende Fehler nicht größer als $\pm 1°$. Die Fehlerbreite ist im allgemeinen kleiner als im Kapillarröhrchen.

Eine größere Genauigkeit ist in der Regel nur bei der Messung von Temperaturdifferenzen, z. B. bei der Überprüfung des Reinheitsgrades oder zur Feststellung von Schmelzpunktdepressionen auf Grund willkürlich beigegebener Zusätze von Interesse. Für diese Sonderfälle wurde eine eigene Heizbank mit gedehntem Temperaturbereich (g. H. B.) gebaut. Das Temperaturintervall auf dieser H. B. ist nur etwa 100°, es reicht von 80 bis 180°. Der Abstand der einzelnen Temperaturpunkte voneinander ist daher doppelt so groß wie bei der norm. H. B., die ein

* Österr. Pat. Nr. 166681, Deutsches Reichspat. Nr. 815706. Sämtliche *Kofler*-Heizbanktypen sind bei der Optischen Firma C. Reichert, Wien, erhältlich.

Temperaturintervall von etwa 220° aufweist. Es wurde bei dieser Type der genannte Temperaturbereich deshalb gewählt, weil er der größten Nachfrage in der Praxis entspricht. Es können aber auch gedehnte Heizbänke mit anderen Temperaturbereichen hergestellt werden. Die Eichskala gleicht im Prinzip der der norm. H. B., nur sind die Temperaturlinien von Grad zu Grad gezogen, so daß auch noch Zehntelgrade abgeschätzt werden können.

Das Auftragen der Substanzen kann in der gleichen Weise geschehen, wie bei der norm. H. B. Viel besser ist es jedoch, die Substanzen durch ein *Sieb* aufzubringen. Bei gepulverten Stoffen, die nicht selten die Neigung zum Zusammenballen haben oder bei größeren Kristallen ist diese Methode unentbehrlich, um eindeutige Ergebnisse zu erhalten. Zu diesem Zweck stellen wir uns *napfförmige Siebe* von 15 mm Durchmesser her. Diese Siebe werden aus Messingdrahtgeflecht mit einer Maschenweite von etwa 0,5 mm mittels einer entsprechenden Holz- oder Messingform gepreßt. In diese Näpfchen wird die zu untersuchende Substanz eingefüllt. Man hält das Sieb an der entsprechenden Stelle 2 bis 3 cm über die Heizbankoberfläche und versucht durch Klopfen oder Rühren eine gleichmäßige Verteilung der Substanz auf der Heizbankfläche zu erreichen. Im allgemeinen ist es besser, die Stoffe nicht zu dicht aufzustreuen.

Da diese Heizbank genauere Werte liefert als die norm. H. B. ist sie auch empfindlicher. Es muß daher darauf geachtet werden, daß nach der Durchführung einer Schmelzpunktbestimmung das Abwischen der Substanz rasch erfolgt; wenn dies aus irgendeinem Grund nicht möglich ist, darf die nächste Schmelzpunktbestimmung erst nach einigen Minuten erfolgen.

Die Auswahl geeigneter Eichsubstanzen erforderte eine sorgfältige Prüfung. Außer den der norm. H. B. beigegebenen Eichsubstanzen Benzil 95°, Acetanilid 115°, Phenacetin 135°, Benzanilid 163°, Salophen 190°, fanden wir noch folgende Stoffe für geeignet: Naphthalin 80,2°, Brenzcatechin 104°, β-Naphthol 122,5°, Cholesterin 148,5°, Noctal 183,5°.

Diese als „reinst" im Handel bezogenen oder zum Teil von uns besonders gereinigten Substanzen zeigen auf der g. H. B. bei der üblichen Ablesezeit einen scharfen Schmelzpunkt. Bei der Eichung mit den Substanzen Brenzcatechin, β-Naphthol, Cholesterin, Benzanilid und Salophen ist darauf zu achten, daß die Eichung innerhalb kurzer Zeit nach dem Auftragen der Substanzen erfolgt, weil sonst teilweise Zersetzung eintritt.

Bei der Untersuchung von Schmelzpunktdifferenzen handelt es sich entweder um die Feststellung der Schmelzpunktdifferenz einer zu prüfenden Substanz gegenüber einer Eichsubstanz oder gegenüber einer gleichartigen Kontrollsubstanz.

Mit der g. H. B. können Schmelzpunkte auf $\pm$ 0,5° bestimmt werden. Der Schmelzpunkt der Testsubstanz soll dabei nicht weiter als etwa 15° vom Schmelzpunkt der zu prüfenden Substanz entfernt sein. Bei geringerer

Schmelzpunktdifferenz zwischen Testsubstanz und Probe ist mit einer Genauigkeit von ± 0,3° zu rechnen. Zusätzliche Fehler können durch ungünstige Aufstellung der Heizbank auftreten, z. B. in der Nähe der Raumheizung.

Auf der gedehnten H. B. haben wir unter anderem die Schmelzpunktdifferenz zwischen *Phenacetin* und *Harnstoff* genau bestimmt. Phenacetin besitzt den auch in der Literatur überall gleich angegebenen Schmelzpunkt von 135°. Für Harnstoff ist sowohl in verschiedenen Schmelzpunkttabellen[2, 3] als auch in „International Critical Tables" ein Schmelzpunkt von 132,7° angegeben. Schon bei der Prüfung auf der norm. H. B. zeigt sich, daß Harnstoff gegenüber Phenacetin sich im Schmelzpunkt kaum unterscheidet. Auf der g. H. B. konnten wir bei mehreren sehr reinen Produkten verschiedener Herkunft die nur geringe Schmelzpunktdifferenz genauer festlegen; sie beträgt 0,3°, d. h. Harnstoff besitzt einen Schmelzpunkt von 134,7°. Diese geringe Differenz zeigt sich besonders deutlich, wenn man die beiden Substanzen, Phenacetin und Harnstoff, nebeneinander auf die Heizbankfläche aufstreut. Läßt man Harnstoff auf der Heizbank liegen, so erkennt man nach 10 Minuten ein Absinken des Schmelzpunktes um mindestens $^1/_2$°, nach 20 Minuten um mindestens 1°. Außerdem entsteht bald unterhalb der Klarschmelzgrenze eine „feuchte" Zone. Der in der Literatur angegebene Fp. 132,7° ist, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, wenigstens zum Teil auf die Zersetzung des Harnstoffes bei längerem Erhitzen zurückzuführen. Am Heizmikroskop haben wir schon früher festgestellt, daß Harnstoff bei dem üblichen Erhitzungstempo ein oberhalb 132,7° liegender Schmelzpunkt von 134,5 bis 135° zukommt[4].

Weiters prüften wir den Unterschied des Schmelzpunktes von Acenaphthen und α-Naphthol gegenüber Benzil. Für Benzil haben wir bei einem sehr reinen und scharfschmelzenden Präparat einen Schmelzpunkt von 95° festgelegt. Im Schrifttum wird in der Regel 95°[2, 3, 5], seltener 94°[6] angegeben. Auf der mit Benzil geeichten g. H. B. schmilzt ein sehr reines Acenaphthenpräparat bei 94°. Acenaphthen schmilzt also tiefer als Benzil. In der Literatur sind dagegen durchschnittlich höhere Schmelzpunkte angegeben. α-Naphthol schmilzt um 1° höher als Benzil, das ist bei 96°, welcher Wert mit dem der „International Critical Tables" übereinstimmt.

Bei der Untersuchung von Schmelzpunktdifferenzen gegen eine gleichartige Kontrollsubstanz fallen die Schwierigkeiten der genauen Eichung weg, da die Kontrollsubstanz die Rolle der Eichung übernimmt. Hier besteht die Möglichkeit, mehrere Proben von zu prüfenden Substanzen nebeneinander auf die Heizbankfläche aufzustreuen, da keine Gefahr eines eutektischen Schmelzens bei geringfügigem Zusammentreten der Stoffe besteht.

Die *mangelnde Reinheit* einer Substanz tritt auf dieser Apparatur besonders deutlich an dem mehr oder weniger *großen Schmelzintervall* hervor. Der Reinheitsgrad der Substanzen, die mit dem Vermerk „reinst", „pro Analysi" oder „für wissenschaftliche Zwecke" in den Handel kommen, ist sehr verschieden. Die letzte Reinigung bereitet — je nach der Substanz — ganz verschieden große Schwierigkeiten. Manche Substanzen können nur sehr schwer von den letzten kleinen Verunreinigungen getrennt werden. Wir konnten an verschiedenen „pro Analysi"-Präparaten neben scharf schmelzenden auch solche mit Schmelzintervallen von 2 bis 3 und mehr Graden feststellen. Von solchen Substanzen findet man jedoch nicht selten in der Literatur Schmelzpunktangaben auf halbe oder auch auf zehntel Grade, die aber untereinander um ganze Grade differieren.

Als Beispiel für den verschiedenen Reinheitsgrad von als „reinst" bezeichneten Substanzen sei Benzil genannt. Bei verschiedenen Präparaten der gleichen Firma und der gleichen Signatur „reinst" konnten wir auf der gedehnten H. B. deutlich sehen, daß einige einen scharfen Schmelzpunkt besitzen, andere aber neben der Klarschmelzgrenze, die kaum unter 95° heruntergeht, eine „feuchte" Zone von einem 1 bis 2° umfassenden Temperaturintervall aufweisen.

Auch bei der *Thermoanalyse* erweist sich die g. H. B. als besonders vorteilhaft, da die Klarschmelzgrenze, die die Werte für die „Punkte der primären Kristallisation" liefert, mit größerer Genauigkeit bestimmt werden kann als auf der norm. H. B.[7]. Dasselbe gilt für die Feststellung der eutektischen Temperaturen.

Wir haben nun auch versucht, die g. H. B. für die Ermittlung der *Soliduskurve* bei Systemen mit *Mischkristallbildung* heranzuziehen. Es ist bekannt, daß die Bestimmung der Soliduskurven aus verschiedenen Gründen nicht selten Schwierigkeiten bereitet.

Bei unseren Versuchen zeigte sich, daß sich die Heizbank und insbesondere die g. H. B. nicht nur für die durch die Klarschmelzgrenze gegebene *Liquiduskurve*, sondern auch für die Ermittlung der *Soliduskurve* ausgezeichnet verwenden läßt. Der Schmelzbeginn von Mischkristallen ist deutlich an dem „Feuchtwerden" des Kristallpulvers in jenem Temperaturintervall zu erkennen, wo feste und flüssige Phase nebeneinander beständig sind. Die Grenze gegen die vollständig fest bleibende Substanz ist in analoger Weise wie die eutektische Temperatur abzulesen. Die betreffenden Mischungen werden zuerst durchgeschmolzen, gepulvert und dann auf die Heizbankfläche aufgesiebt.

Auch bei flüchtigen Stoffen, wie z. B. bei *Fluoren* und *Diphenyloxyd* kann man ohne weiteres die Heizbank verwenden, wenn nicht zu langsam gearbeitet wird. Diphenyloxyd und Fluoren bilden eine lückenlose Mischkristallreihe mit einem Minimum (Typus III Roozeboom); die von uns

erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit den nach anderen Methoden in der Literatur[8] bekannt gewordenen überein.

Als zweites Beispiel sei das System *Cholesterinacetat*: *Phytosterinacetat* genannt. Beide bilden Mischkristalle nach Typus I Roozeboom, d. h. die Schmelzpunkte steigen mit dem Gehalt an Phytosterinacetat an. Wie bekannt, werden die beiden Acetate in der Praxis zur Unterscheidung von Pflanzenfetten, die nur Phytosterine enthalten, und tierischen Fetten, die nur Cholesterin enthalten, verwendet. Cholesterinacetat schmilzt bei 115°, die Phytosterinacetate zwischen 126 und 137°. Wenn daher in einem Fett auch Pflanzenfett enthalten ist, dann steigt der Schmelz-

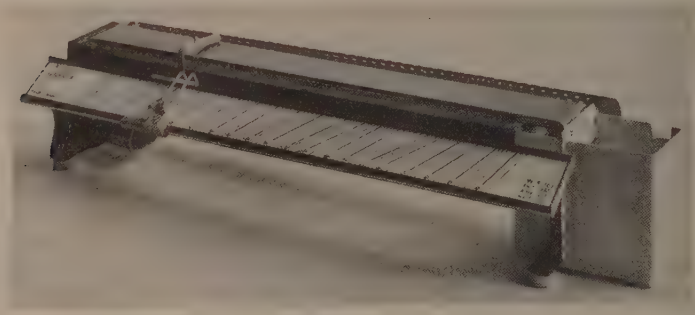


Abb. 1.

punkt des Sterinacetates über 115°. Auf der g. H. B. läßt sich, insbesondere durch die Möglichkeit, die zu prüfenden Substanzen *nebeneinander* auf der Heizbankfläche beobachten zu können, jede Schmelzpunktdifferenz sofort deutlich erkennen.

Weitere Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange.

Heizbank für tiefere Temperaturen (10 bis 210°).

Der Temperaturbereich der norm. H. B. von 50 bis 260° ist für die meisten Versuche im organischen Laboratorium ausreichend. Niedrigere Temperaturen sind für spezielle Zwecke erwünscht, wie besonders bei der Untersuchung von Fetten, Wachsen, einigen Reagenzien und Medikamenten. Um auch die Heizbank für die Untersuchung dieser Stoffe heranziehen zu können, haben wir eine Type gebaut, deren tiefste Temperatur 10° beträgt (t. H. B.). Um dies zu erreichen, wurde am rechten Ende der Apparatur ein Gefäß angebracht, das mit Eiswasser gefüllt wird. Das rechte kalte Ende taucht in dieses Gefäß ein. Ein daran angebrachter Überlauf hält das Eiswasser stets auf gleichem Niveau (Abb. 1).

Tiefere Temperaturen als 10° anzustreben, ist zwecklos, da sich schon im Bereich dieser Temperatur das unterste Ende der H. B., je nach dem Grad der Luftfeuchtigkeit, mehr oder weniger weitgehend mit Kondenswasser beschlägt. Die Temperaturlinien sind wie bei der norm. H. B. von 2° zu 2° gezogen.

Zur Eichung der t. H. B. wird außer den der norm. H. B. beigegebenen Testsubstanzen für den tieferen Temperaturbereich noch β-Naphtholäthyläther mit einem Schmelzpunkt von 35° beigegeben.

Wenn bei Temperaturen über 95° gearbeitet wird, ist das Füllen des Gefäßes mit Eiswasser nicht notwendig. Die t. H. B. läßt sich oberhalb dieser Temperatur ohne Einbuße an Genauigkeit — die übliche Eichung vorausgesetzt — genau wie die norm. H. B. verwenden.

Ferner läßt sich diese Type in ausgezeichneter Weise für die Bestimmung der zur Identifizierung verwendeten *eutektischen Temperaturen* heranziehen, auch wenn diese in der Nähe der Raumtemperatur oder zwischen der Raumtemperatur und 10° liegen. Die Arbeitsweise hierzu ist äußerst einfach; man streut zuerst eine Substanz auf die Heizbankfläche und darüber die zweite. Durch die Berührung der beiden Stoffe entstehen halbflüssige Massen in dem ganzen, oberhalb der eutektischen Temperatur liegenden Bereich. Die Grenze gegen die feste Substanz, das ist die *eutektische Temperatur*, ist sehr deutlich zu erkennen.

Tabelle.

Fp. °C	Substanz	Eutektische Temperatur (° C) mit	
		Azobenzol	Benzil
30	Thionaphthen	16	18
31	3-Nitro-4-Oxytoluol	19	22
33	Atochinol (Phenyl-cinchoninsäure-allylester)	12	17
34	β-Methylnaphthalin	16	22
37	Salicylaldehydmethyläther	23	34
38	Zimtsäurebenzylester	22	27
39	p-Kresalol (Salicylsäure-p-Kresoläther)	23	27
42	Brenzcatechin-diäthyläther	26	32

Die Arbeitsweise des Nacheinander-Aufstreuens der für eutektische Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur in Frage kommenden Substanzen hat den Vorteil, daß keine Fehlschlüsse auf Grund von Unterkühlung einer der beiden Substanzen gezogen werden können, und daß das mühsame Aufbringen halbflüssiger Massen auf die Heizbankfläche vermieden wird.

Zusammenfassung.

Es werden zwei Spezial-Kofler-Heizbänke beschrieben. Die erste Type mit gedehntem Temperaturbereich (80 bis 180°) ermöglicht genauere Temperaturablesungen als auf der normalen Heizbank (50 bis 260°, Temperaturlinien von 2° zu 2°), da hier die Temperaturlinien von Grad zu Grad gezogen sind, so daß noch Zehntelgrade geschätzt werden können. Diese Type eignet sich nicht nur zur genaueren und insbesondere zur vergleichenden Schmelzpunktbestimmung, sondern vorteilhafterweise für die Thermoanalyse. Bei Systemen mit Mischkristallbildung wird die *Liquiduskurve* durch die Punkte der *Klarschmelzgrenze* in analoger Weise wie bei der Thermoanalyse anderer Systeme bestimmt. Die *Soliduskurve* läßt sich auf der Heizbank durch die Temperaturen des teilweisen Schmelzens der Mischkristalle verschiedener Zusammensetzung feststellen.

Die zweite Type umfaßt einen Temperaturbereich von 210° bis 10°. Die niedrigen Temperaturen werden durch eine Eiskühlung am rechten Ende der Heizbank erreicht. Oberhalb 95° läßt sich diese Type ohne Eiskühlung wie eine normale Heizbank verwenden.

Summary.

Two special Kofler hot benches are described. The first type with an extended temperature range (80–180°) makes possible more exact temperature readings than on the normal hot bench (50–260°, temperature lines from 2 to 2°) since here the temperature lines are drawn from degree to degree, so that even tenths-degrees can be estimated. This type is suitable not only for more exact, especially comparative melting point determinations, but it is likewise advantageous for thermal analysis. In systems where there is mixed crystal formation, the liquidus curve is determined through the points of the clear melt limit in analogous manner as in the thermoanalysis of other systems. The solidus curve can be found on the hot bench by means of the points of the partial fusion of the mixed crystals of various composition. — The second type takes in a temperature range of 210–10°. The lower temperatures are reached by ice cooling at the right end of the apparatus. Above 95°, this type, without ice cooling, can be used like a normal hot bench.

Résumé.

On décrit deux différents blocs chauffants d'après Kofler. Le premier type comporte une échelle de température s'étendant entre 80° et 180° permettant des lectures de température plus précises que sur l'appareil courant (50—260°, graduations allant de 2 en 2°). Ici les divisions vont de degré en degré de sorte que des dixièmes de degrés peuvent encore être appréciés. Ce type ne permet pas seulement des lectures plus précises et spécialement la comparaison des points de fusion, mais il convient aussi avantageusement dans la thermoanalyse. Pour les systèmes donnant des cristaux mixtes, la courbe liquidus se détermine par les points de la limite de congélation d'une manière analogue que pour la thermoanalyse d'autres systèmes. La courbe de solidification peut être aussi déterminée sur le bloc

chauffant en prenant la température de fusion partielle de cristaux mixtes de compositions différentes. - Le second type embrasse un domaine de température s'étendant de 210 à 10°. Les températures basses peuvent être atteintes en refroidissant avec la glace l'extrémité droite de l'appareil. Au-dessus de 95°, ce type s'emploie sans refroidissement comme avec un bloc chauffant courant.

Literatur.

[1] *L. Kofler* und *W. Kofler*, Mikrochem. **34**, 374 (1949).

[2] *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag Berlin. 1943.

[3] *W. Utermark*, Schmelzpunkttabellen organischer Verbindungen, Akademie-Verlag Berlin. 1951.

[4] *L.* und *A. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Universitätsverlag Wagner, Innsbruck. 1948.

[5] *P. Karrer*, Lehrbuch der Organischen Chemie, G. Thieme, Stuttgart. 1948.

[6] *R. Kempf* und *F. Kutter*, Schmelzpunkttabellen. Vieweg & Sohn. Braunschweig. 1928.

[7] *L. Kofler* und *H. Winkler*, Monatsh. Chem. **8**, 746 (1950).

[8] *A. Lüttringhaus* und *K. Hauschild*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 148 (1940).

Aus dem Forschungsinstitut Gastein in Bad-Gastein (Mitteilung Nr. 71) und dem Mineralogischen Institut der Universität Wien.

Neue geochemische Untersuchungen im Gebiet von Bad-Gastein*.

Von

Herbert Haberlandt.

(Eingelangt am 3. Dezember 1951.)

Das Gebiet von Bad-Gastein gehört geologisch, geochemisch und mineralogisch, wie auch medizinisch zu den interessantesten der Erde. In einem Komplex von überschobenen Zentralgneisgewölben, welche die Alpengeologen zu bestimmten tieferen Deckenfolgen in der Schweiz rechnen, befinden sich zahlreiche erz- und mineralführende Klüfte und Quarzgänge, welche sich bis in die sogenannte Schieferhülle erstrecken. Sie haben größtenteils die gleiche Streichrichtung wie die Mehrzahl der Thermalklüfte des radioaktiven Heilbades von Gastein. Im oberen Massiv des Radhausberges sind die Golderzgänge gehäuft. Zwecks Unterfahrung dieser Gänge wurde im Jahre 1940 in der Seehöhe von 1280 m etwas über dem Naßfelder Tal ein etwa 3 km langer Stollen vorgetrieben, der zwar kein Gold gebracht hat, dafür aber jene merkwürdigen Hitzeerscheinungen verbunden mit einem starken Emanationsgehalt der Luft zeigte. Dieses Geschenk der Natur wird derzeit zum Heil der kranken Menschheit unter ärztlicher Aufsicht verwertet[2]. Aus diesem Stollen stammen die Gesteinsproben, an denen wir mit Hilfe des filtrierten ultravioletten Lichtes jene winzigen Uranmineralien feststellen konnten, von denen später noch die Rede sein wird.

* Die vorliegenden Untersuchungen[1] erfreuten sich weitgehender und dankenswerter Förderung durch Herrn Prof. Dr. *F. Scheminzky*. Zahlreichen Mitarbeitern und Förderern dieser Arbeiten sei hiermit gedankt: Prof. Dr. *A. Gatterer*, Castel Gandolfo, Dozent Dr. *F. X. Mayer*, Wien, Dr. *E. Schroll*, Wien, für die Durchführung der spektrographischen Arbeiten; Betriebsleiter *K. Zschokke* und Ing. *F. Florentin*, Gewerkschaft Radhausberg, für mancherlei Hilfe bei den Begehungen; Kustos Dr. *A. Schiener*, Naturhistorisches Museum Wien, für die mineralogische Mitarbeit. Herrn *F. A. Kroeger* bin ich für Hinweise dankbar.

Gemeinsam mit *Przibram* und *Karlik*[3] hatte ich mich eingehend mit den Fluoreszenzerscheinungen von Fluoriten und anderen Mineralien im filtrierten ultravioletten Licht befaßt. Neben optischen, mikrochemischen und spektrographischen Methoden verwendeten wir hauptsächlich die Lumineszenzanalyse mit der Auswertung von Fluoreszenzspektren. Wir sind hierbei zu einigen bemerkenswerten Resultaten gekommen, welche geochemisch von Interesse sind und auch für den Analytiker etwas Besonderes bieten können*. Die dreiwertigen seltenen Erden Samarium, Dysprosium, Terbium und Europium lassen sich in bestimmten Fluoriten — hauptsächlich in solchen aus kieselsäurereichen Restdifferentiaten, den Pegmatiten — im Fluoreszenzspektrum durch das Auftreten von relativ schmalen Linien ohne Schwierigkeiten erkennen. Ich konnte auf diese Weise auch neue Vorkommen von Fluoriten, die reich an diesen seltenen Erden sind (Prozente) z. B. in Südwest-Afrika entdecken[4]. Nun verraten sich aber auch die zweiwertigen seltenen Erden: Europium, Samarium und Ytterbium, wie sich im Lauf dieser Untersuchungen herausstellte, durch das Auftreten relativ breiter Banden im Blau, Rot und Grün im Fluoreszenzspektrum der betreffenden Fluorite. Ich konnte zeigen, daß sich die natürlichen Fluoritvorkommen in vier größere Gruppen einteilen lassen, deren erste eine vorwiegend blaue Bande im Fluoreszenzspektrum erkennen läßt. Die zweite zeigt vorwiegend die gelbgrüne Bande, welche nur bei Tieftemperatur auftritt. Die dritte Gruppe zeigt die Linien der dreiwertigen seltenen Erden. Die vierte schließlich weist keinerlei Linien der seltenen Erden auf, enthält aber häufig Kohlenwasserstoffe, die sich durch eine gelbliche bis bräunliche, vielfach auch weißliche Fluoreszenz auszeichnen. Dabei ergab sich eine geochemisch bedingte Abhängigkeit der Verteilung, oder besser gesagt Differentiation der seltenen Erden in den untersuchten Fluoriten in folgender Weise: Die zur Cer-Gruppe gehörigen seltenen Erden Europium und Samarium treten hauptsächlich in Fluoriten hydrothermaler Entstehung in Verbindung mit basischen Eruptivgesteinen auf. Das Ytterbium hingegen ist vorwiegend in Fluoriten in Verbindung mit kieselsäurereichen Gesteinen oder Pegmatiten enthalten. Diese Trennung der zweiwertigen seltenen Erden deutet auf eine geochemische Differentiation in der Tiefe, wo die Fluor und seltene Erden enthaltenden Lösungen ihren Ausgang nahmen. Es ist nun interessant, daß bei den im Gasteiner Gebiet zahlreich vorkommenden Fluoriten vor allem das gelbgrüne Ytterbiumleuchten auftritt, daß aber anderseits bei bestimmten Fluoriten auch ein stärkeres Europiumleuchten und nur untergeordnetes Ytterbiumleuchten zu finden ist. Bezeichnenderweise steht das Ytterbiumleuchten in Verbindung mit den dortigen Granitgneisen, das Europiumleuchten hingegen mit kieselsäureärmeren

* Prof. Dr. *Jantsch*, Graz, hat durch Beistellung von zweiwertigen seltenen Erdpräparaten diese Arbeiten wesentlich gefördert.

Syenitgneisen. Es ist recht wahrscheinlich, daß diese Differentiation durch die unterschiedliche Basizität von Ytterbium und Europium verursacht wird. Vielleicht spielt für die Differenzierung auch die größere oder geringere Löslichkeit und Wanderungsfähigkeit von Europium- bzw. Ytterbiumfluorid in Abhängigkeit vom p_H der Lösungen eine Rolle.

Ähnlich wie beim Fluorit konnte ich auch beim Scheelit[5], Apatit[6] und anderen Mineralien[7] die Anwesenheit von seltenen Erden mit Hilfe der Lumineszenzanalyse nachweisen. Die Fluoreszenzspektren mit ihren verschiedenen Linien dreiwertiger seltener Erden, des Samariums, des Dysprosiums und des Erbiums, lassen auch beim Scheelit mehrere Typen in Abhängigkeit vom Vorkommen unterscheiden. Wiederum zeigen Scheelite aus kieselsäurereichen, granitischen Restlösungen die der Yttergruppe nahestehenden seltenen Erden wie das Terbium mit Linien im Grün, während hydrothermale Scheelite in Verbindung mit Erzen vorwiegend die roten Samariumlinien neben der orangegelben Dysprosiumlinie — der citron band von *W. Crookes* — im filtrierten Ultraviolett erkennen lassen. Ein kleines Scheelitvorkommen am Ankogel gehört zu dem erstgenannten Typus, während neu aufgefundene Scheelite aus dem Naßfelder Goldstollen dem zweiten Typus angehören. Diese Vorkommen konnten im vergangenen Sommer gemeinsam mit *F. Scheminzky* mit Hilfe einer neuartigen amerikanischen „Mineralight"-Lampe mit einem Spezialfilter zur Benützung einer Wellenlänge von 2437 Å aufgefunden werden. Sie treten zusammen mit Quarz als ganz junge Bildung auf und stellen uns so vor ein interessantes geochemisches Problem. Offensichtlich hydrothermale Scheelitvorkommen sind in jüngster Zeit auch aus Schweden bekannt geworden. *Du Rietz*[8] hat ein solches Vorkommen im Gebiet von Kristineberg beschrieben. Nach der röntgenspektrographischen Analyse enthält dieser Scheelit folgende Verteilung seltener Erden: 0,00006% La, 0,00094% Ce, 0,00006% Pr, 0,00048% Nd, 0,00031% Sm, 0,00005% Eu, 0,00058% Gd, 0,00008% Tb, 0,00084% Dy, 0,00009% Yb. Bei vorwiegendem Dysprosium übertrifft also auch hier der Samariumgehalt den des Terbiums. Die Scheelite des Erzgebirges sind bei höheren Temperaturen pneumatolytisch gebildet und lassen im Fluoreszenzspektrum zunächst keine deutlichen Linien seltener Erden erkennen.

Lagerstätten von Zinnstein* und von Uranpecherz, wie sie im Erzgebirge auftreten, fehlen im Gasteiner Gebiet vollkommen. Hier sind es recht junge tieftemperierte Bildungen, welche Wolfram und Uran in Spuren enthalten. Letzten Endes stammen die seltenen Erden, das Wolfram und

* Als Einzelfund wurde in Bad-Gastein selbst nächst dem Hotel de l'Europe mit Molybdänglanz in Quarz ein rötliches Mineral gefunden, das auf Grund einer spektrographischen Bestimmung von *E. Schroll* als Zinnstein erkannt wurde.

das Uran wohl aus postmagmatischen Dämpfen und Lösungen des Zentralgranitgneises bzw. aus einem in der Tiefe liegenden Batholithen.

Es war eigentlich verwunderlich, daß man Uran, das Mutterelement des Radiums, in Gastein so lange nicht nachweisen konnte. Hier zeigt sich in klarer Weise die Überlegenheit der Lumineszenzanalyse. Sowohl die Fluoreszenzfähigkeit mancher Uranmineralien mit Uranylkomplexen als auch die Einschmelzung uranhaltiger Proben in Natriumfluoridperlen geben uns einen sehr empfindlichen Urannachweis an die Hand. Auf solche Weise wurden die zahlreichen winzigen Uranmineralien an den Spaltenwänden des Stollengneises im Radhausberg-Unterbaustollen als thermal gebildete Kriställchen und Kristallaggregate festgestellt. Diese Mineralien erwiesen sich bei näherer spektrographischer und optischer Prüfung vorwiegend als calcium-uranyl-haltige Silikate der sogenannten Uranotilgruppe und als zippeit-artige Mineralien. Als jüngste Bildungen kommen ein uranyl-haltiger Glasopal und ein Natrium-Calcium-Uranyl-Karbonat-Sulfat mit Wasser- und Fluorgehalt, der sogenannte Schroeckingerit vor. Damit vergesellschaftet treten blätteriger Kalkspat, Zeolithe (Desmin, Apophyllit), Quarz, Fluorit und Gyps auf.

Der geochemische Zusammenhang dieser Bildungen mit den Gasteiner Thermen liegt klar zu Tage. Dies umsomehr, als in Gastein selbst zwar nicht die gleichen Uranmineralien gefunden wurden wie im Radhausbergstollen, aber in neuerer Zeit ein Kalkopalsinter mit einem bemerkenswerten Urangehalt in den Quellaustritten entdeckt wurde, der sich vielfach durch eine grüne Fluoreszenz im filtrierten ultravioletten Licht verrät. Diese häufig als Warzen und Knöpfchensinter ausgebildeten Ablagerungen wurden unter der Mitwirkung von Kalkalgen ausgeschieden und scheinen neben Uran ($1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ g U/g Substanz) auch Radium anzureichern, wie das aus neuesten Untersuchungen von *F. Scheminzky* und Mitarbeitern[9] hervorgeht. Auch im Thermalwasser von Bad-Gastein wurde ein Urangehalt von $0{,}18 \cdot 10^{-6}$ g U pro Liter in der Elisabethquelle von *F. Hernegger* (Radiuminstitut Wien)* bestimmt. Im Reissacherit, einem mangan- und eisenhaltigen Thermalquellenabsatz, in dem auch zahlreiche Spurenelemente, wie Zinn, Wismut, Arsen, Titan, Beryllium spektrographisch nachgewiesen wurden, wurde neben Mesothorium ein Urangehalt von $4{,}6 \cdot 10^{-5}$ g U/g durch *B. Karlik* (Radiuminstitut Wien) festgestellt. Uranhaltige Absätze, auch uranylhaltiger Glasopal, fanden sich bei gemeinsam mit *F. Scheminzky* durchgeführten Begehungen mit Hilfe einer Mineralight-Lampe in Spuren an zahlreichen Quellaustritten von Gastein, ferner in feinen Klüften an der Felswand in der Nähe des Gasteiner Wasserfalles und im kalten Stollen zwischen dem Naßfeld und der Rauris. An letzterer Stelle wurde vor allem ein Natrium-Calcium-Uranyl-

* Siehe Jahresbericht des Forschungsinstitutes Gastein für 1950.

Karbonat-Sulfat, der sog. Schroeckingerit, als allerjüngste Bildung angetroffen. In den älteren Golderzgängen des Naßfelder Stollens sind hingegen keine Uranmineralien, auch keinerlei Uranpecherz festzustellen*. Es ist möglich, daß das Uran ursprünglich in Form von Uranfluorid gasförmig postmagmatisch aufgedrungen ist und später in Berührung mit wässerigen Lösungen kam, die es aufnahmen. In manchen Fällen, wie beim Thermalwasser und beim Reissacherit ist mehr Radium vorhanden als dem Gleichgewicht gegenüber Uran entspricht.

Für diese Deutung des Uranvorkommens spricht vor allem das Vorhandensein von Fluor in dem einen Uranmineral Schroeckingerit. Fluor wurde in den Grubenwässern durch *Ballczo*[10] nachgewiesen. In der Therme von Bad-Gastein ist ein im Vergleich zu anderen Thermalquellen bemerkenswerter Fluorgehalt vorhanden. *Ballczo*[11] fand rund 5 mg F/kg Mineralwasser. Ähnlich hohe Fluorgehalte weisen die Mineralquellen von Vichy aus dem französischen Zentralplateau mit 5,40 mg/Liter auf.

Das geochemische Bild der Gasteiner Gegend wird vollständig, wenn man die Spurenvergesellschaftung auch der dort auftretenden Bleiglanze und Zinkblenden, der Pyrite, Arsenkiese und Golderze in Betracht zieht[12]. Es sei darüber nur soviel gesagt, daß das Auftreten von Wismut neben Gold, von Indium in der Zinkblende und eine auffallende Antimonarmut der Beiglanze charakteristisch ist. Zinn kommt nur untergeordnet, hauptsächlich mit Titan im Rutil vor, ganz selten wurde von uns in letzter Zeit Zinnstein im Gebiet von Bad-Gastein festgestellt. Von gewissem Interesse ist auch der Zinngehalt der manganreichen Ablagerungen der Gasteiner Therme, der sog. Reissacherite, die außerdem auch Wismut, Arsen und Titan enthalten. *Mayer* und *Schroll* konnten mit Hilfe von spektrographischen Bestimmungen zeigen, daß gerade der Zinngehalt neben Uran und Mesothorium für die Reissacherite charakteristisch ist.

Die diagnostische Bedeutung der Fluoreszenzspektren von Uran und Uranmineralien ist für den Chemiker von besonderem Interesse. Gemeinsam mit *Scheminzky* und *Hernegger* konnten diese Spektren eingehend untersucht werden[13]. Zu deren Aufnahme diente vornehmlich eine von *Scheminzky*[14] vorgeschlagene Kombination einer Kontax mit einem Zeiss'schen Spektroskop mit Wellenlängenskala. Mit Hilfe dieser Apparatur kann man solche winzige Leuchter wie unsere Uranmineralien noch gut aufnehmen.

Charakteristisch für die Spektren der hier hauptsächlich vorliegenden Uranylverbindungen sind die in aequidistanten Abständen auftretenden Emissionslinien des Urans. Je nach dem vorhandenen Anion können in

* Es erscheint mir nicht unwesentlich an dieser Stelle auf die Tatsache hinzuweisen, daß in Österreich keinerlei Uranpecherzlager gefunden wurden. So sind im Gebiet von Schladming entgegen sensationslüsternen und unverantwortlichen Zeitungsmeldungen bisher keine Uranpecherzfunde gemacht worden.

der Lage und Anordnung der Uranbanden charakteristische Unterschiede auftreten.

Wir konnten demgemäß sechs verschiedene Typen von Spektren bei Uranmineralien unterscheiden, wovon vier besonders deutlich zu trennen sind. Die Bandenspektren bei uranyl-haltigen Glasopalen fallen durch die Unschärfe ihrer Banden besonders auf und die Spektren der Uranotilgruppe unterscheiden sich davon deutlich durch die kürzerwellige Lage ihrer Emissionsbanden.

Der Schroeckingerit zeigt besonders klare, bis ins Blau sich erstreckende, ziemlich scharfe und schmale Banden, das zippeitartige Mineral hingegen ein breites kontinuierliches Bandenspektrum, welches sich allerdings bei der Temperatur der flüssigen Luft in Einzelbanden aufspaltet. Der Einfluß des Anions auf die Bandenlage war bereits *H. Becquerel* bekannt; erst in neuerer Zeit hat *Kroeger*[15] auf die Verschiedenheit der Fluoreszenzspektren von uranyl- bzw. uranathaltigem Glas aufmerksam gemacht. Erstere zeigen charakteristische scharfe aequidistante Banden, letztere eine ins Rot verschobene kontinuierliche Bande.

Nach den röntgenographischen Untersuchungen von *Zachariasen*[16] wissen wir, daß das Uranatom in der Uranylgruppe von zwei Sauerstoffatomen in ungleichen Abständen umgeben ist. daß hingegen beim Uranat die Abstände der vier Sauerstoffatome vom Uranatom gleich sind. Dadurch lassen sich auch die Unterschiede in der Struktur der Fluoreszenzspektren erklären. Da es außerdem auf die Art der chemischen Bindungsverhältnisse zwischen dem hexavalenten Uran-Ion und seinen Nachbarn ankommt, wird es viele intermediäre Typen geben, welche weder reine Uranyl- noch reine Uranat-Fluoreszenzspektren erkennen lassen, sondern beide Arten überlagert zeigen, wie dies auch vielfach bei unseren Uranmineralien von Gastein der Fall ist.

Die Untersuchung des Fluoreszenzspektrums bot *Schiener* und mir auch einen Hinweis auf die chemische Natur eines eigentümlichen streifenartig ausgebildeten Überzuges von grünlicher Färbung auf einem weißen Sinterabsatz im Naßfelder Stollen. Dieser Sinter erwies sich bei der chemischen Analyse als Zinkkarbonat (Zinkblende), während der besonders bei Tieftemperatur schön grün fluoreszierende Überzug ein Spektrum lieferte, welches weitgehende Ähnlichkeit mit dem von Natriumuranylkarbonat erkennen läßt. Weitere Untersuchungen, welche gemeinsam mit *Schiener* an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen, werden diese Frage zu klären haben.

Die bei analytischen Untersuchungen gewonnenen Uranyl- und Uranatniederschläge können im filtrierten ultravioletten Licht charakteristische Fluoreszenzspektren zeigen. Dadurch sind unter Umständen wertvolle Hinweise bei analytischen und mikrochemischen Arbeiten zu erhalten. Es soll hier nur auf die Fällung einer Uranylnitrat-Lösung mit

Soda oder mit basischem Zinkkarbonat hingewiesen werden. Wie auch das Fluoreszenzspektrum zeigt, bildet sich in diesem Falle Natriumuranat neben basischem Uranylkarbonat.

Von Interesse ist auch das Auftreten eines völlig kontinuierlichen, selbst bei Tieftemperatur nicht differenzierbaren Fluoreszenzspektrums bei Adsorption von Uranylnitrat an standardisiertes Aluminiumoxyd.

Eine neuere amerikanische Arbeit von *D. T. Vier, M. L. Schultz* und *J. Biegeleisen*[17] über die Fluoreszenzspektren von Urantrioxydhydrat hebt deren große Mannigfaltigkeit hervor. Es wurden sowohl kontinuierliche wie auch diskontinuierliche Spektren beobachtet. Dementsprechend läßt sich die Verbindung $UO_3 \cdot H_2O$ auch als $(UO_2)(OH)_2$ formulieren. Auch das Natriumuranat zeigt das kontinuierliche Fluoreszenzbandenspektrum bei tiefen Temperaturen von scharfen diskontinuierlichen Uranylbanden überlagert. Dies entspricht der Formulierung: $Na_2O(UO_2) \cdot (UO_4) \cdot H_2O$. Ein durch Wasserstoffperoxyd aus einer Uranylnitratlösung fällbares Uranyl-Peruranat, dem nach *G. Tridot*[18] die Formel $(UO_2)_2UO_3 \cdot 9\,H_2O$ zukommt, fluoresziert praktisch nicht, auch nicht bei tiefen Temperaturen.

Zusammenfassung.

Bei Arbeiten im Rahmen des Forschungsinstitutes Bad-Gastein wurden mit Hilfe lumineszenzanalytischer und spektrographischer Methoden neue Erkenntnisse über die Verteilung der seltenen Erden in verschiedenen Mineralien und über die Art der Zusammensetzung der in winzigen Spuren vorkommenden Uranmineralien des Gasteiner Gebietes gewonnen. So konnte die Verteilung von zweiwertigem Ytterbium und Europium in den dortigen Fluoritvorkommen und von dreiwertigem Samarium, Dysprosium, Terbium bzw. Erbium in neu entdeckten Scheelitvorkommen mit Hilfe der Fluoreszenzspektren im filtrierten ultravioletten Licht näher untersucht werden. Hierbei ergab sich eine bemerkenswerte Differenzierung der einzelnen seltenen Erden in Abhängigkeit von der Entstehung. Mittels einer neuen amerikanischen Gasentladungslampe konnten in verschiedenen Stollen und auch an den Quellaustritten in Bad-Gastein spurenhaft vorkommende Uranmineralien festgestellt und identifiziert werden. Diese Mineralien, hauptsächlich Calcium-Uranyl-Silikate, uranylhaltiger Glasopal und ein Natrium-Calcium-Uranyl-Sulfat-Karbonat mit Fluor und Wasser stellen ganz junge Bildungen dar. Die geochemische Stellung dieser Vorkommen und auch der Scheelite ist eine ganz andere als die der Uran- und Wolframmineralien im Erzgebirge. Auch konnte im Gegensatz zum Erzgebirge in Gastein kein Uranpecherz gefunden werden.

Die nähere Prüfung der Fluoreszenzspektren der Gasteiner Uranmineralien ergab eine Verschiedenheit der Bandenlage in Abhängigkeit vom Anionenanteil. Die Breite und Gliederung der Banden scheint mit der Strukturformel in der Weise zusammenzuhängen, daß bei Vorliegen

des Uranatkomplexes eine kontinuierliche Bande auftritt, während zusätzliche mehr oder weniger scharfe Emissionsbanden in äquidistanten Abständen außerdem auf den Uranylkomplex hindeuten.

Summary.

Studies in the research institute at Bad-Gastein, employing luminescence analytical and spectrographic methods, have given new insights into the distribution of the rare earths in various minerals and the type of composition of uranium minerals, which occur in slight traces in the Gastein region. It was thus possible to make closer studies of the distribution of bivalent ytterbium and europium in the local fluorite deposits, and of trivalent samarium, dysprosium, terbium or erbium in the newly discovered scheelite occurrence. A remarkable differentiation of the individual rare earths with respect to their origin was discovered. By means of a new American gas discharge tube, the uranium minerals, which occur in traces in various galleries and also in the spring discharges in Bad-Gastein, were detected and identified. These minerals, chiefly calcium uranyl silicates, uranyl-bearing glass opal, and a sodium-calcium-uranyl-sulfate-carbonate with fluorine and water, represent quite recent formations. The geochemical position of this occurence and also that of the scheelite is entirely different from that of the uranium and tungsten minerals in the Erzgebirge. Also in contrast to the Erzgebirge, no uranium pitch blends could be found in Gastein.

Closer investigation of the fluorescence spectra of the Gastein uranium minerals revealed a difference in the position of the bands depending on the anionic constituent. The width and arrangement of the bands appears to depend on the structural formula in such fashion that when a uranate complex is present a continuous band occurs, while additional more or less sharp emission bands at equally spaced positions, also indicate the uranyl complex.

Résumé.

En travaillant dans le cadre de l'Institut de recherches de Bad-Gastein, de nouveaux résultats ont été obtenus à l'aide des méthodes d'analyse par luminescence et par spectrographie, sur la répartition des terres rares dans divers minéraux et sur la constitution des roches uranifères existant en minimes traces aux environs de Gastein. Ainsi, on a pu rechercher plus précisément la distribution de l'ytterbium bivalent et de l'europium dans les fluorines qui s'y trouvent, du samarium, du dysprosium et du terbium trivalent ainsi que de l'erbium dans les gisements de scheelite nouvellement découverts, au moyen des spectres de fluorescence en lumière ultraviolette filtrée. Par suite, on a observé une différentiation remarquable des terres rares par rapport à leur mode de formation. Au moyen d'une nouvelle lampe à décharge américaine, on a pu, dans diverses galeries de mine et aussi aux griffons de source à Bad-Gastein, identifier des minéraux uranifères existant en traces. Ces minéraux, principalement les silicates d'uranyle et de calcium, l'opale vitreuse uranifère et un sulfo-carbonate de sodium, calcium, uranium avec du fluor et de l'eau, représentent des formations tout à fait jeunes. L'emplacement géochimique de ces minéraux et aussi de la scheelite est tout à fait différent de celui des minéraux d'uranium et de tungstène de l'Erzgebirge. De même, contrairement à l'Erzgebirge, on n'a pas pu trouver de pechblende à Gastein. La recherche plus approfondie des spectre de fluorescence chez les minéraux uranifères de Gastein a montré une diversité de strates en

dépendance avec la participation des anions. La largeur et la structure paraissent être en rapport avec la formule de constitution de sorte que dans le cas d'un uranate complexe, il se produit une bande continue, tandis que des bandes d'émission supplémentaires plus ou moins nettes et également écartées prouvent en outre l'existence du complexe uranyle.

Literatur.

[1] Siehe auch die zusammenfassende Arbeit von *H. Haberlandt* und *A. Schiener*. Mineral. Petr. Mitt. **2**, 48 (1951).

[2] *F. Scheminzky*, Bad-Gasteiner Badeblatt Nr. 38, 39, 40—41, 43, 44 (1951).

[3] *H. Haberlandt, B. Karlik* und *K. Przibram*, Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien IIa **142**, 235 (1933); **143**, 151 (1934); **144**, 77, 135 (1935).

[4] *H. Haberlandt*, Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien IIa **147**, 137 (1938).

[5] *H. Haberlandt*, Chemie d. Erde **14**, 107 (1941).

[6] *A. Köhler* und *H. Haberlandt*, Chemie d. Erde **9**, 88 (1934/35).

[7] Siehe die zusammenfassende Arbeit von *H. Haberlandt* und *A. Köhler*, 1. Sonder-Fluoreszenzband der „Mikroskopie". 1949, Wien, G. Fromme, S. 102. Ferner: *H. Haberlandt*, Mikrochem. **36/37**, 1075 (1951).

[8] *Du Rietz*, T. Sver. Geol. Unders. Ser. C. 1951.

[9] *F. Scheminzky* und *W. Grabherr*, Mineral. Petr. Mitt. **2**, 13 (1951). Ferner: *J. Rüling* und *F. Scheminzky*, Mineral. Petr. Mitt. **2**, 39 (1951).

[10] *H. Ballczo*, Z. physikal. Therapie **2**, 136 (1942).

[11] *H. Ballczo*, Z. physikal. Therapie **3**, 12 (1950).

[12] *H. Schroll*, Anz. Akad. Wissensch. Wien, Math.-naturw. Kl. 1950, Nr. 2 und 1951, Nr. 1.

[13] *H. Haberlandt, Fr. Hernegger* und *F. Scheminzky*, Spectrochim. Acta **4**, 21 (1950).

[14] *F. Scheminzky*, Spectrochim. Acta **3**, 191 (1948).

[15] *F. A. Kroeger, J. M. Stevels* und *T. P. J. Botden*, Philips Res. Rep. **3**, 46 (1948).

[16] *W. H. Zachariasen*, Acta Crystallographica **1**, 281 (1948).

[17] *D. T. Vier, M. L. Schultz* und *J. Bigeleisen*, J. Opt. Soc. Amer. **38**, 811 (1948).

[18] *G. Tridot*, C. r. acad. sci., Paris **232**, 1215 (1951).

Aus dem Entwicklungslaboratorium der Firma A. Zankl Söhne, Lack- und Farbenwerke, Graz-Gösting, und dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der Universität Graz.

Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. II. Die Bestimmung kleiner Phosphatmengen*.

Von

H. Flaschka und **A. Holasek.**

(Eingelangt am 21. Dezember 1951.)

In der ersten Mitteilung[1] wurde über die erfolgreiche Übertragung der *Schwarzenbach*schen Makroverfahren der Komplexontitrationen in den Mikromaßstab berichtet. Die ausgezeichneten Werte, die hierbei für die Titration des Magnesiums auch in ganz geringen Konzentrationen erhalten wurden, wiesen auf die Möglichkeit, den Phosphor über die Fällung als Magnesiumammoniumphosphat-hexahydrat einer neuen, maßanalytischen Bestimmung zuzuführen. Es stand insbesondere zu hoffen, in einfacher Art jene Mengenbereiche zu erfassen, die für gravimetrische Bestimmungen bereits zu klein, für kolorimetrische aber schon zu groß sind. Darüber hinaus mußte es möglich sein, die Äthylendiamintetraessigsäure als Maskierungsmittel bei der Fällung zu verwenden, und so das Phosphation auch neben Erdalkalien und Kationen der Sulfidgruppen zu fällen, wo bisher nur das Verfahren von *Woy* anwendbar war. Diesbezügliche Untersuchungen laufen und werden anderwärts veröffentlicht werden.

In der vorliegenden Arbeit soll nur über die Titration des Phosphors nach Fällung aus reiner Phosphatlösung berichtet werden. Der Grundgedanke für die Methode ist folgender: Phosphat wird als Magnesiumammoniumdoppelsalz gefällt, der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und in verdünnter Säure gelöst. Die Lösung wird neutralisiert, gepuffert und das Magnesium titriert.

Bezüglich der Grundlagen dieser Titration sei auf die erste Mitteilung verwiesen, in der sich auch weitere Literaturangaben über Komplexontitrationen finden.

* Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* zum 60. Geburtstag gewidmet.

Die Titration des Magnesiums muß gegen Eriochromschwarz T in alkalischem Medium bei p_H 8—10 durchgeführt werden. Bei der Bestimmung des Phosphats auf dem Makrowege nach der eben geschilderten Methodik muß mit zwei Maßlösungen gearbeitet werden. Vor dem Neutralisieren und Puffern ist Komplexonlösung zuzugeben, deren Überschuß dann mit einer eingestellten Magnesium- oder Zinklösung zurücktitriert wird. Andernfalls würde das Magnesiumammoniumphosphat ja wieder ausfallen. Bei den hier vorliegenden geringen Phosphormengen aber kann man sich die sonst oft störende Eigenschaft des Niederschlages, stark verzögert zu fallen, vorteilhaft zunutze machen. Man löst den Niederschlag in etwas Säure und verdünnt stark, ehe man alkalisch macht. Aus dieser verdünnten Lösung fällt die Verbindung nicht aus, sofern man nicht erwärmt oder während der Titration mit dem Rührstab an der Wand kratzt. Die Verdünnung ist auf das Titrationsergebnis praktisch ohne Einfluß.

Bei der Fällung wurde die auf den Untersuchungen von *Benedetti-Pichler* fußende Arbeitsvorschrift nach *Hecht* und *Donau*[2] angewandt. Die weitere Verarbeitung des Niederschlages ergibt sich aus Nachstehendem.

Arbeitsvorschrift.

Der abfiltrierte Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphathexahydrat wird mit 1 ml 1-n Salzsäure vom Filter gelöst und dieses mit Wasser reichlich nachgewaschen. Sodann verdünnt man je nach der Menge Niederschlag auf 50—100 ml und fügt 2 ml 3-n Ammoniak zu. Die angegebenen Mengen und Konzentrationen von Salzsäure und Ammoniak sind so berechnet, daß der für die Titration nötige p_H-Wert von 8—10 erreicht wird. Nun setzt man Indikatorpulver zu (Eriochromschwarz T mit Natriumchlorid p. a. 1: 500 innigst verrieben), bis eine kräftige weinrote Färbung entsteht und titriert mit 0,01- bis 0,001-m Komplexon-III-Maßlösung bis zum Umschlag nach rein Blau. Der letzte rote Stich muß aus der Lösung verschwunden sein.

1 ml 0,01-m Maßlösung entspricht 309,8 γ Phosphor.

Beleganalysen.

Um die Durchführbarkeit der Methode in einfacher Art zu demonstrieren, wurde eine Einwaage von analysenreinem, getrocknetem Magnesiumammoniumhexahydrat in wenigen Tropfen Salzsäure gelöst und mit Wasser auf ein bekanntes Volumen gebracht. Der Phosphorgehalt dieser Lösung wurde aus der Einwaage berechnet und verschiedene Mengen zur Titration gebracht, nachdem die Lösung neutralisiert und gepuffert worden war. Titriert wurde aus einer 2-ml-Mikrobürette mit

$^1/_{100}$-Teilung. Tabelle 1 zeigt, daß die berechneten Werte mit den gefundenen sehr gut übereinstimmen.

Von der oben erwähnten Phosphat-Lösung wurden nun verschiedene Mengen in einen Filterbecher nach *Schwarz-Bergkampf* einpipettiert und hierin der Phosphor gefällt. Man fügt zu diesem Zwecke 50 mg Ammoniumchlorid zu und versetzt mit 0,2 ml einer 10%igen Lösung von Magnesiumchloridhexahydrat. Sodann wird zum Sieden erhitzt, vom Feuer genommen und mit 2,5%igem Ammoniak tropfenweise versetzt, bis Phenolphthalein nach Rot umschlägt. Man läßt 20 Minuten stehen. Der Niederschlag hat sich feinkristallin abgesetzt und kann filtriert werden.

Nach gründlichem Waschen mit 1%igem Ammoniak wird wie oben angegeben weiter verfahren. Die Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Es lassen sich bei Gebrauch verdünnterer Maßlösungen bzw. feiner unterteilter Büretten leicht noch geringere Mengen titrieren, als in den Tabellen angegeben sind. Wie weit man nach unten gehen kann, hängt nicht von der Titrationsmethodik ab, sondern ist durch die Möglichkeit begrenzt, kleinste Phosphatmengen nach der beschriebenen Methode quantitativ zu fällen. Bei praktischer Anwendung der Methode zur Bestimmung des anorganischen Phosphors im Blutserum (demnächst a. a. O.) wurden noch 30 γ Phosphor mit befriedigender Genauigkeit titriert.

Tabelle 1.

γ Phosphor		
gegeben	gefunden	Differenz
76,8	78,8	2,0
	76,4	— 0,4
	77,0	0,2
153,7	148,8	— 4,9
	154,6	0,9
	154,1	0,4
307,4	309,3	1,9
	300,0	— 7,4
	308,6	1,2
461,1	467,0	5,9
	461,0	— 0,1
	459,0	— 2,1
1537	1509	— 28*
	1535	— 2

* Etwas Niederschlag fiel während der Titration aus, da zu wenig stark verdünnt wurde.

Tabelle 2.

γ Phosphor		
gegeben	gefunden	Differenz
76,8	78,0	1,2
153,7	155,5	1,8
307,4	306,4	— 1,0
461,1	464,0	— 2,9

Detaillierte Angaben über Herstellung der Maßlösung, deren Aufbewahrung usw. finden sich in der ersten Mitteilung.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Firma Bersworth Chemical Corp. Framingham, Mass., USA, für die Überlassung einer reichlichen Probemenge

von Äthylendiamintetraessigsäure zu danken. Eriochromschwarz T hat uns Herr Prof. Dr. *M. Pestemer*, Leverkusen, zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Zusammenfassung.

Phosphation läßt sich nach Fällung als Magnesiumammoniumphosphathexahydrat indirekt über eine komplexometrische Titration des Magnesiums bestimmen. Mengen unter 100 γ Phosphor sind auf 1 bis 2 Tropfen einer 0,001-m Lösung von Komplexon III zu titrieren. Störungen durch Calcium und andere Kationen lassen sich durch Beigabe von Komplexon während der Fällung maskieren und stören dann nicht.

Summary.

Phosphate ion, after precipitation as magnesium ammonium phosphate hexahydrate, can be determined indirectly through a complexometric titration of the magnesium. Quantities below 100 γ phosphorus can be titrated within 1–2 drops of a 0,001 M solution of Komplexon III. Interferences by calcium and other cations can be masked by adding Komplexon during the precipitation and then do not interfere.

Résumé.

L'ion phosphorique peut être dosé indirectement après précipitation comme hexahydrate de phosphate ammoniaco-magnésien grâce à un titrage du magnésium par complexone. Des quantités au-dessous de 100 γ de phosphore sont faciles à titrer sur une à deux gouttes d'une solution 0,001 m de complexone III. Les interférences par le calcium et les autres cations peuvent être masquées par addition de complexone et, par conséquent, ne gênent pas.

Literatur.

[1] *H. Flaschka*, Mikrochem. **39**, 38 (1952).

[2] *F. Hecht* und *J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse. Springer-Verlag. Wien. 1940. S. 251.

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften.

Activities of the Metropolitan Microchemical Society of New York, 1950—51*.

In the fall of 1950 the constitution of the Society was amended in order to provide for the election of a Chairman-elect in place of a vice-Chairman. The holding of the annual election was also changed to allow all members in good standing to vote by mail instead of limiting the voting to only those members present at the last meeting of the year. Officers of the society for 1950–51 were Chairman, Mr. *Joseph Alicino*; Vice-Chairman, Dr. *John Means*; and Secretary, *NS Kuettel*.

The first seven regular meetings were held at the American Museum of National History. The eighth and last meeting of the year was held as always at Fordham University. At the first meeting *Frank Schneider*, Queens College, Flushing, New York, showed how true micro techniques as demonstrated by the *Emich* fractionation apparatus yield much more data than the macro methods and also permit the solution of problems which can not be solved with larger quantities. He also pointed out that the schlieren techniques exemplified the opening of new fields for investigations by the use of new and untried phenomena.

During the following meeting *William Rieman III*, Rutgers University, New Brunswick, New Jersey, spoke on Ion Exchange and reviewed briefly its history, theoretical aspect and applications to purifications of analytical reagents, separation of cations, anions, and molecules, determination of trace constituent and separation of similar ions (ion-exchange chromatography).

Radioactive Hydrogen and Carbon-Measurement and Application in Tracer Studies was discussed by *Maxwell Eidinoff*, Queens College, Flushing, New York. He said that the use of internal gas counting for $C^{14}O_2$ is desirable when samples of extremely low specific activity must be measured and can also be adapted for the measurement of specific disintegration rates. He also said the measurement of radioactive hydrogen in the gas phase can be satisfactorily made using interval gas counting in the proportional region.

---

* Previous reports of the activities of this Society have been made by *L. K. Yanowski*, CaEN **21**, 301 (1943); *A. A. Benedetti-Pichler*, Mikrochem. **34**, 112 (1948); and *L. K. Yanowski* and *M. Cefola*, Mikrochem. **38**, 172 (1951).

A paper on the various procedures for the determination of molecular weights with particular emphasis on significant recent developments was given by *Robert E. Kitson*, Polychemicals Dept., E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware. He stated that of the various miscellaneous methods used, the mass spectrometer is the most useful, as it is the only device yet available which permits the accurate determination of the molecular weights of the individual components of a mixture.

F. A. Bacher, Merck & Co., Inc., Rahway, New Jersey, explained how techniques of microchemistry are employed in solubility analysis in order to obtain both speed and accuracy.

A very interesting speaker who gave a complete résumé of rocket research from about 1200 A. D. to the present was *Willy Ley*, Jackson Heights, Long Island, New York. He pointed out that the biggest single change in rocket history was the switch to liquid fuels because of their higher energy content.

At a joint meeting with the New York Microscopical Society, the organization and functioning of the Crime Detection Laboratory of New Jersey, was explained by its founder Captain *Gustave R. Steffens*, his son *Herbert* and *Robert E. Bannon*. The five divisions of the laboratory: medicine, chemistry, jurisprudence, physics, and identification, were covered by the three speakers.

At one of the meetings a discussion of micro C and H combustions was presented in the manner of a forum with *Julius Kuck*, City College of New York, N. Y., acting as moderator. Two formal papers were presented by members of the society. *Erick Hoffmann*, Interchemical Corporation, New York, N. Y., spoke on the source of errors in determining micro C and H, and *Aleksey Sirotenko*, Fordham University, New York, N. Y., presented "Microdetermination of C and H in the Ukraine (Pyrolysis Method)". *Julius Kuck* presented a series of slides. This was followed by an enthusiastic discussion participated in by most of the members present. They took the floor individually and discussed such items as relative humidity, temperature, manner of preparing absorption tubes, balance tables, regulators, preheaters, combustion tube packings and choice by experience.

The sixth annual microchemical symposium consisting of three sessions was held at Brooklyn College, Brooklyn, New York. Dr. *Dorethea Mossman* of Brooklyn College was chairman of the symposium and inaugurated the holding of a "mixer" or a cocktail party before the customary dinner preceding the first session.

At this session *Lockhart B. Rogers*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., spoke on the electrodeposition techniques for submicrogram quantities of elements and stated that the coulometric

estimation of the deposit seems best because it is convenient, sensitive, and precise. *Nicholas D. Cheronis*, Brooklyn College, Brooklyn, N. Y., showed the value of the micropreparation of derivatives for the identification of organic compounds. He described two general procedures, one involving quantities of material from 25 to 100 mg and another which uses one mg or less of the compound to be derivatized.

At the second session the identification and estimation of α-isotopes of the heavy metals was presented by *Herman Yagoda*, National Institutes of Health, Public Health Service, Bethesda, Maryland. He explained methods for the recognition of electron, proton, and heavy nuclear fragment tracks, as occurring as part of the cosmic ray background. *Robert N. Titus*, Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., discussed "Industrial Service Microscopy". His discussion showed the application of basic and some novel techniques that have been applied to the solution of practical problems. They included observational and analytical microscopy, micrometry, and photomicrography.

The final session included *Earl W. Balis*, General Electric Co., Schenectady, N. Y., and *A. Langer*, Westinghouse Atomic Power Division, East Pittsburgh, Pennsylvania. *Balis* described methods developed for the analysis of organosilicon compounds. These methods took into account characteristics inherent in many silicon materials, make their analysis by combustion difficult or impossible according to conventional methods. *Langer* discussed micro methods used at Westinghouse Research Laboratories for solving industrial and academic problems. Special attention was given to the development and application of the following methods: micro-elementary analysis and the determination of oxygen by vacuum fusion; the polarograph and micro amperometric titrations in industrial hygiene; chemical microscopy with the electron microscope for solving corrosion problems; the mass-spectrometer as a micro analytical instrument; and some procedures in radioactive tracer work.

L. K. Yanowski, Fordham University, New York.

Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie im Verein Österreichischer Chemiker.

Im Rahmen der ordentlichen Generalversammlung des Vereins Österreichischer Chemiker hielt die Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie am 3. November 1951 eine eigene wissenschaftliche Sitzung im Hörsaal des I. Chemischen Laboratoriums der Universität Wien ab. Nachstehende Vorträge wurden hierbei gehalten:

E. Hajek, Innsbruck: Austauschadsorption an Glas als analytische Fehlerquelle.

H. Ballczo, Wien: Die analytische Erfassung von Fluorschäden [Mikrochem. **39**, 9, 13 (1952)].

A. Fink, Linz/Donau: Die Analyse des Feinbleies mit Polarograph, Kolorimeter und Flammenphotometer.

W. Schöniger (Vortr.) und *H. Lieb*, Graz: Über eine neue maßanalytische Methode zur Mikrobestimmung von Carbonylgruppen [Mikrochem. **38**, 165 (1951)].

H. Tschamler, Wien: Quantitative Bestimmung von Methylgruppen auf Grund von Messungen der Ultrarotabsorption.

G. Kainz, Wien: Die Verwendung des Kaliumaufschlusses in der organischen Mikroanalyse [Mikrochem. **39**, 1, 75 (1952)].

H. Malissa, Graz: Über die mikrochemische Analyse gasförmiger Stoffe [Mikrochem. **38**, 213, 385, 403 (1951)].

Die 5. ordentliche Hauptversammlung der Gesellschaft fand am 23. November 1951 im Hörsaal des Institutes für biochemische Technologie und Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule Graz statt.

Zu Beginn der Geschäftssitzung gedachte Präsident Prof. Dr. *H. Lieb* der im abgelaufenen Vereinsjahr verschiedenen Mitglieder der Gesellschaft: Prof. Dr. *J. Lindner*, Prof. Dr. Ing. *R. Müller* und Prof. Dr. Mag. Pharm. *L. Kofler*.

Sodann berichtete Prof. *Lieb* über die Chemikertagungen in New York im September 1951. Die Proff. *Lieb*, *Kratky* und *Zacherl* nahmen an den Veranstaltungen in USA als offizielle Delegierte Österreichs und gleichzeitig als Mitglieder der Union Internationale de Chimie pure et appliquée teil, Doz. *Malissa* als Sekretär der Kommission für mikrochemische Methoden in der Analytischen Sektion der Union. Die American Chemical Society feierte ihr 75jähriges Gründungsjubiläum und veranstaltete aus diesem Anlaß das 120. Meeting. Anschließend fand der 12. Internationale Kongress für reine und angewandte Chemie statt. Die beiden Veranstaltungen umfaßten ein Programm von rund 2000 Vorträgen und wurden von mehr als 16000 Teilnehmern besucht. Prof. *Lieb* berichtete u. a. auch von der Überreichung der Friedrich-Emich-Medaille an unser Ehrenmitglied Prof. Dr. *F. Feigl*-Rio de Janeiro im Rahmen eines Dinners der Analytical Division der ACS, wozu die österreichischen Mitglieder unserer Gesellschaft, soweit sie in New York anwesend waren, als Ehrengäste geladen waren. Im Rahmen dieser Feier würdigte Prof. *Lieb* in deutscher Rede die Verdienste *Feigls* als Mikrochemiker. Daran anschließend wurde der im Vorjahr beim I. Internationalen Mikrochemischen Kongress gedrehte Film vorgeführt, dessen Erläuterung in liebenswürdiger Weise unser Mitglied Dr. *H. K. Alber*-Philadelphia übernahm. Dem Bericht des Präsidenten war auch zu entnehmen, daß die österreichischen Teilnehmer bei allen amerikanischen Kollegen liebenswürdigster Gastfreundschaft begegneten und Gelegenheit nahmen, eine Reihe mikrochemischer Laboratorien industrieller Unternehmungen und öffentlicher Lehranstalten zu besichtigen. Ein Meeting der Metropolitan Microchemical Society of New York vereinigte schließlich noch eine große Zahl von Mikrochemikern anläßlich eines Vortrages unseres Ehrenmitgliedes Prof. *Clément Duval*-Paris. Über die Tätigkeit der österreichischen Mikrochemiker im Rahmen der Union Internationale wurde bereits an anderer Stelle [Mikrochem. **38**, 602 (1951)] berichtet. Prof. *Lieb* erwähnte auch, daß von den zur Zeit 250 Mitgliedern der Union nicht weniger als 6 von Österreich gestellt werden.

Aus dem Bericht des Sekretärs der Gesellschaft ging u. a. hervor, daß die Mitgliederbewegung weiterhin steigende Tendenz zeigte. Mit Stichtag der 5. ordentlichen Generalversammlung gehörten der Gesellschaft 194 Mitglieder an, davon 40 Ausländer. Der von den beiden Revisoren als richtig befundene

Bericht des Kassenwartes über das abgelaufene Vereinsjahr wurde einstimmig zur Kenntnis genommen und dem Kassenwart Dipl. Ing. *H. Winkler* die Entlastung erteilt.

Prof. *Lieb* gab schließlich bekannt, daß im Rahmen der bevorstehenden Generalversammlung 1952 des Vereines Österreichischer Chemiker in Graz unserer Gesellschaft ein voller Tag für ihre wissenschaftlichen Sitzungen zur Verfügung stehen werde.

Zu Beginn der wissenschaftlichen Sitzung konnte Prof. *Lieb* mit besonderer Freude den Landeshauptmann von Steiermark, Herrn *Josef Krainer*, als Gast begrüßen und zum Ausdruck bringen, daß die Tätigkeit unserer Gesellschaft durch diesen Besuch besondere Anerkennung gefunden habe.

Er gab sodann bekannt, daß die Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie auf Grund eines statutengemäß gefaßten Beschlusses anläßlich ihrer 5. ordentlichen Hauptversammlung den *Fritz-Feigl-Preis* an Herrn Prof. Dr. *Herbert Haberlandt*-Wien verliehen habe. Als Begründung dieser Verleihung führte der Präsident aus: „Prof. *Haberlandt* hat seit 20 Jahren umfangreiche und wertvolle Untersuchungen über die Anwendung der Lumineszenzanalyse in der Mineralogie ausgeführt und darüber zahlreiche Arbeiten veröffentlicht. Dabei hat er das Hauptaugenmerk auf die Erforschung der Spurenelemente gelegt. Mit dieser Methode konnte er verschiedene seltene Erden in einer Reihe von Mineralien nachweisen und durch spektrographische halbquantitative Bestimmungen kontrollieren. Er konnte weiter zeigen, daß es mit Hilfe der Beobachtung von Fluoreszenzspektren möglich ist, 2- und 3wertiges Europium in verschiedenen Grundsubstanzen zu unterscheiden, sowie organische Stoffe, insbesondere den Porphyrinkomplex, in Mineralien zu erkennen. Er zeigte ferner, daß lumineszenzanalytische Untersuchungen für die Struktur und chemische Bindungsart bei bestimmten Substanzen von Bedeutung sein können, wie z. B. bei der Frage ob der Uranyl- oder der Uranatkomplex vorliegt. In den letzten Jahren hat sich *Haberlandt* eingehend mit der Geochemie und Mineralogie des Gebietes von Gastein befaßt und neue Ergebnisse gewonnen."

Der Präsident gab ferner den einstimmigen Beschluß des Vorstandes der Gesellschaft bekannt, den beiden Mikrochemikern, Herrn Dr. *Hermann Flaschka*, Leiter des Entwicklungslaboratoriums der Firma A. Zankl u. Söhne, Graz-Gösting, und Herrn Dr. Ing. *Franz Pohl*, Assistent am Institut für biochemische Technologie und Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule Graz, als Anerkennung und zur Förderung ihrer mikrochemischen Arbeiten den Betrag von je S 1500,— zuzuerkennen.

Hierauf folgte der Vortrag des durch die Verleihung des *Fritz-Feigl-Preises* ausgezeichneten Prof. Dr. *Herbert Haberlandt*, „Neuere geochemische Forschungen im Gebiet von Bad-Gastein", dessen Inhalt an anderer Stelle im Original wiedergegeben ist [Mikrochem. **39**, 92 (1952)]. Daran schloß sich ein Vortrag von Dr. *Hermann Flaschka* „Die mikrochemische maßanalytische Bestimmung einiger Metall-Ionen mittels Äthylendiamintetraessigsäure". Dieser erscheint gleichfalls im Original in dieser Zeitschrift [Mikrochem. **39**, 38, 101 (1952)]. Schließlich berichtete Herr Dr. Ing. *Franz Pohl* über „Die mikrochemisch-photometrische Bestimmung von Kobalt im Serum". Seinen Ausführungen war zu entnehmen, daß die mikrophotometrische Bestimmung von Kobalt mit Nitroso-R-Salz in der 1-ml-Küvette des Krumholz-Photometers durchführbar ist. Für diese Messung ist die vorhergehende Entfernung der störenden Elemente Eisen und Kupfer mit 8-Oxychinolin in chloroformischer Lösung sowie die Anwendung einer geeigneten mikrochemischen Arbeitsweise erforderlich. Die Bestimmung wird in 5 bis 10 ml Serum durchgeführt.

Am 25. Januar 1952 fand eine weitere Sitzung unserer Gesellschaft im Hörsaal des Institutes für biochemische Technologie und Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule Graz statt. Bei dieser Gelegenheit sprach Herr Prof. Dr. *Friedrich Hecht* über

Die Bedeutung der Isotopen in der geologischen Datierung.

Für die Bestimmung des Alters von Uran- und Thoriummineralien benützte man bis vor etwa einem Dutzend Jahren das sogenannte „Bleiverhältnis" und suchte die Beimischung „gewöhnlichen", also nicht radiogenen Bleis durch chemische Atomgewichtsbestimmungen zu ermitteln. Dann aber erkannte man, daß die Massenspektrographie, wie sie insbesondere von *Alfred Nier* in den USA angewendet wurde, die Möglichkeit viel exakterer Altersbestimmungen bot: In dem in den erwähnten Mineralien gefundenen Blei wurden mit einem Fehler von $\pm$ 0 5% die einzelnen Bleiisotope als Endsubstanzen der radioaktiven Stammelemente Uran (bzw. Actinouran) und Thorium bestimmt. Eine etwaige Beimischung von „gewöhnlichem Blei", die sich an dem keiner der natürlichen Zerfallsreihen angehörenden Isotop ^{204}Pb verrät, erlaubt, die Gesamtmenge des aus den Isotopen ^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb und ^{208}Pb zusammengesetzten „gewöhnlichen Bleis" als Korrekturwert abzuziehen. Das Uran der Gegenwart besteht im wesentlichen aus 99,3% ^{238}U und 0,7% ^{235}U („Actinouran"). Die Bleiproduktivität des zweitgenannten Isotops beträgt infolge seiner rund 6mal kürzeren Halbwertszeit (im Vergleich zur Halbwertszeit des ^{238}U) mehr als 4% derjenigen des Gesamturans. Je älter also ein Uranmineral ist, desto mehr ^{207}Pb (AcD als Endprodukt der Actinouran-Zerfallsreihe) enthält es im Vergleich zum Isotop ^{206}Pb. Man kann daher auch das Verhältnis ^{207}Pb : ^{206}Pb (AcD : RaG) für geologische Altersbestimmung auswerten. Als ältestes Mineral ist ein kanadischer Monazit vom Huron Claim bei Winnipeg, Manitoba, Kanada, bekannt. Sein Alter erreicht fast zwei Milliarden Jahre. Das Alter karelischer Pechblenden ist um höchstens 200 Millionen Jahre geringer. Das Alter der festen Erdkruste kann mit 2 bis 3 Milliarden Jahren angenommen werden.

Die sogenannte „Heliummethode", auf die früher viel Hoffnung gesetzt wurde, wird heute nur noch für Meteoriten als verhältnismäßig verläßlich anerkannt. Das Alter der ältesten auf der Erdoberfläche aufgefundenen Meteorite wird auf 6 bis 7 Milliarden Jahre geschätzt.

Auch die Umwandlung des im natürlichen Rubidium zu 27 2% enthaltenen radioaktiven Isotops ^{87}Rb in ^{87}Sr ermöglicht Altersbestimmungen. Es sind dafür nur rubidiumhaltige Alkalisilikatmineralien (z. B. Lepidolit, Pollucit, hydrothermaler Rubidiummikroklin) geeignet. Die Halbwertszeit des ^{87}Rb liegt bei etwa 60 Milliarden Jahren. Auch in diesem Fall ist die massenspektrographische Bestimmung des Isotops ^{87}Sr und des Hauptisotops des „gewöhnlichen Strontiums", des ^{88}Sr, erforderlich.

Schließlich wurde noch die Radiokohlenstoffmethode erwähnt, die auf dem Zerfall des radioaktiven ^{14}C beruht. In Organismen, die nach ihrem Tod nicht mehr in Austauschmöglichkeit mit der Atmosphäre stehen, stirbt infolge Unmöglichkeit einer Austauschreaktion der ^{14}C mit einer Halbwertszeit von etwa 5720 Jahren ab. Seine Aktivitätsmessung nach Anreicherung mittels des Trennrohrverfahrens gewährt eine Altersbestimmungsmöglichkeit für die letztvergangenen 20 000 bis 30 000 Jahre. In einigen Fällen wurden so von verschiedenen Autoren kultur- und frühgeschichtlich hochinteressante Altersbestimmungen menschlicher Kulturreste vorgenommen, so auch von altägyptischen Holzsärgen. Besonders in diesen letztgenannten Fällen zeigte

sich meist auffallend gute Übereinstimmung mit dem schon früher bekannten historischen Alter.

Auch die Umwandlung des im natürlichen Kalium heute nur mehr zu 0,011% enthaltenen radioaktiven Isotops ^{40}K nach zwei Richtungen, nämlich in ^{40}Ca und in ^{40}A, scheint die Möglichkeit geologischer Zeitmessungen in sich zu bergen. *H. Spitzy*, Sekretär.

International Congress on Analytical Chemistry, 1952.

Arrangements for the forthcoming International Congress on Analytical Chemistry are now practically complete.

The Congress will be held under the patronage of the International Union of Pure and Applied Chemistry and will meet at Oxford, during the period of the 4—9th September, 1952.

The President of the Congress is
Sir *Robert Robinson*, O. M., D. Sc., F. R. S., and
Sir *Wallace Akers*, C. B. E., F. R. I. C., is Vice President.

Meetings of the Board and Commissions of Section V, the Analytical Chemistry Section, of the International Union of Pure and Applied Chemistry, will probably take place on the 3rd and 10th September.

Congress Lectures.

Three main Congress lectures will be given by:

Professor Dr. *C. J. van Nieuwenburg*, Professor of Chemistry at the Technical University of Delft, Holland.

Dr. *Ralph H. Müller*, Los Alamos Scientific Laboratory, New Mexico.

Dr. *L. H. Lampitt*, Chief Chemist and Direktor of J. Lyons and Co. Ltd., England.

Papers.

The Scientific Sessions have been divided on a broad basis of techniques, into nine sections:

1. Microchemical.
2. Biological.
3. Electrical.
4. Optical.
5. Radiochemical.
6. Organic complexes.
7. Reporting of results.
8. Adsorption and partition methods.
9. Miscellaneous techniques.

These sessions will be held in the rooms of the Examinations Schools, and two sessions will be run in parallel.

The papers dealing with the subjects under these headings, will be issued in pre-print form before the Congress meets. English will be the official language of the Congress, and it is hoped that all papers will be submitted in English. If an author finds it necessary to submit the paper in French or German, he must include summaries in each of the other two languages.

About 30 minutes will be allowed for each paper. Authors will not be asked to read their papers, but only to give a brief introduction so as to leave time for a full discussion.

Publication.

The whole of the proceedings will be published, as soon as possible, after the Congress, in a special number or numbers, of "The Analyst".

Laboratory Demonstrations and Trade Exhibitions.

During the Congress there will be in operation working demonstrations illustrating new techniques or special applications of older techniques in Analytical Chemistry. In addition to these, but quite separate from them, there will be a trade exhibition comprising apparatus and books.

The Laboratory Demonstrations and the Trade Exhibition will be open for inspection during the whole period of the Congress and members will be able to make their own arrangements to visit them.

Social.

In addition to the Scientific Session there will be social functions and excursions to places of interest within reach of Oxford, and a special programme will be arranged for ladies not taking part in the Scientific Sessions.

Accommodation.

Accommodation for men has been arranged at various Colleges, and full details will be set out on the application form to be sent to those intending to be present at the Congress. There will also be some accommodation for ladies at a few of these Colleges and fuller details will be given on the application form. While no guarantee can be given accommodation will be reserved at the specific College named by applicants they will be accommodated, as far as possible, at the College of their preference.

Registration.

The Registration fee for the Congress is £ 2 and this together with the cost of proposed excursions and any other costs will be set out on the application form.

Those who hope to attend the Congress are particularly requested to send notice to this effect, not later than 31st March, 1952, to the Honorary Secretary, *R. C. Chirnside*, Esq., F. R. I. C. Research Laboratories, The General Electric Co. Ltd. Wembley. England.

It is emphasised that this information is of a preliminary nature only to assist the Committee and implies no definite obligation on the part of those complying with the request.

Buchbesprechungen.

E. Brennecke, K. Fajans, N. H. Furman, R. Lang und *H. Stamm:* **Neuere maßanalytische Methoden.** Dritte, umgearbeitete und erweiterte Aufl. Mit 1 Titelbild, 30 Textabb. und 28 Tab., XX, 347 S. Stuttgart: F. Enke. 1951. DM 46,—, geb. DM 49,—.

Die Neuauflage dieses in der Sammlung „Die chemische Analyse" erschienenen Werkes ist dem langjährigen und hochverdienten Herausgeber der Sammlung, *Wilhelm Böttger*, gewidmet und trägt als äußeres Zeichen hierfür auf der Titelseite sein Bild. Die endgültige Zusammenstellung und Korrektur wurde von seiner Mitarbeiterin *E. Brennecke* durchgeführt, offenbar durchaus im Geiste des Verewigten und unter Wahrnehmung seiner besonderen Wünsche und Intentionen.

Seit dem Erscheinen der 2. Auflage waren zahlreiche Fortschritte der maßanalytischen Methodik zu berücksichtigen. Unter Beibehaltung der bisherigen Einteilung des Werkes wurden die Ergebnisse von insgesamt 327 literarischen Publikationen allein in die größeren Kapitel mit aufgenommen. Darüber hinaus wurden eine Reihe weiterer Themen neu in den Rahmen des Buches einbezogen: die Titration schwacher Basen in Eisessiglösung, die maßanalytische Bestimmung kleiner Mengen von Wasser und die Verwendung flüssiger Amalgame als Reduktionsmittel in der Maßanalyse. Auch der Ersatz jodometrischer Verfahren zur Einsparung von Jod fand besondere Berücksichtigung. Es braucht nur auf die Wichtigkeit rascher und genauer Methoden zur Wasserbestimmung für die verschiedensten Zweige der Praxis hingewiesen zu werden, um die Bedeutung dieser Erweiterungen hervorzuheben. Besonders Mikroanalytiker werden aus diesem Buch eine Fülle neuer Anregungen und Hilfen entnehmen können, zumal ein sorgfältig geführtes, jedem Kapitel folgendes Literaturverzeichnis das Anwendungsbereich der besprochenen Methoden noch wesentlich erweitert. Die Literatur ist unter Einschluß des Jahres 1950 berücksichtigt.

Die immer stärker in den Vordergrund tretende Bevorzugung volumetrischer Methoden in der praktischen Analytik gibt Anlaß, dem Buch als wertvolles Hilfsmittel auch für die Praxis weite Verbreitung zu wünschen.

M. K. Zacherl-Wien.

Alfons Klemenc: **Anorganische Chemie auf physikalisch-chemischer Grundlage.** Mit 117 Textabb., XIX, 430 S. Wien: Springer-Verlag. 1951. Geb. S 120,—, DM 24,—, sfr. 24,50, $ 5,70, £2/1/-.

Die Tatsache, daß der beträchtlichen Zahl bekannter und bewährter Lehrbücher der anorganischen Chemie in beinahe regelmäßigen Zeitabständen neue Versuche einer zweckmäßigen und didaktisch wertvollen Darstellung dieses Wissensgebietes folgen, hat ihre Ursache neben der notwendigen Berücksichtigung neuer Forschungsergebnisse und Theorien sicherlich auch in dem Umstand, daß gerade der Unterricht naturwissenschaftlich kaum geschulter Studenten in den Grundlagen der Chemie seine besonderen Schwierigkeiten bietet. Die aufs innigste verflochtenen Zusammenhänge vor allem

mit der Physik haben zwar seit langem zur Ausbildung der eigenen Disziplin „physikalische Chemie" geführt, die zu tradieren aber auch erst nach vorheriger Kenntnis gewisser chemischer Grundtatsachen seitens der Hörer möglich ist. Somit bleibt zunächst kein anderer Weg, als diese chemischen Grundtatsachen unter Vorwegnahme von physikalischen Gesetzmäßigkeiten, d. h. ohne deren exakte Definition und Ableitung zu lehren. Wiewohl auch dieser Weg nicht prinzipiell neu ist, darf das Erscheinen des vorliegenden Lehrbuches doch lebhaft begrüßt werden, zumal es nicht nur das Ergebnis vieljähriger Erfahrung im chemischen Unterricht, sondern auch die Frucht besonderer Begabung dafür ist. Daraus ergab sich wohl auch in erster Linie die weise Beschränkung, die sich der Verfasser bei der Auswahl der einzelnen Probleme und Tatsachen für die Aufnahme in sein Buch auferlegt hat, ohne dabei die nötige Vollständigkeit zu vernachlässigen. Er überläßt alle Spezialgebiete bewußt der weiteren Ausbildungszeit des Lesers, so insbesondere auch fast alle chemische Technologie. Dadurch und vor allem durch die konsequente Hervorhebung der physikalisch-chemischen Grundlagen erhält das Buch den Charakter des aus einem Guß gebildeten Werkes und es eignet sich nicht nur für den Studenten der Chemie als Hauptfach, sondern es wird mit Nutzen und Vorteil auch allen Studierenden der Medizin, der Biologie der Botanik, der Physik, der Bakteriologie usw. empfohlen werden können. Es darf mit Recht erwartet werden, daß es weite Verbreitung findet. *M. K. Zacherl*-Wien.

Hermann Stetter: **Enzymatische Analyse.** Mit 8 Abb. und 1 Tab. 210 S. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie G. m. b. H. 1951. DM 17,50.

Die enzymatische Analyse gewinnt vor allem durch zwei Umstände an Bedeutung: Sie ist einerseits zum Nachweis und zum Teil zur quantitativen Bestimmung sehr kleiner Mengen vielfach in unübertroffener Weise geeignet und bietet überdies in zahlreichen Fällen den Vorteil ausgeprägter Spezifität. Man muß daher dem Verfasser Dank wissen für diese erste zusammenfassende Darstellung des in rascher Entwicklung begriffenen Gebietes. Das Buch behandelt in vier Abschnitten das große Anwendungsgebiet der besonders für die Erforschung der Naturstoffe bedeutungsvollen Verfahren zur Analyse mit Hilfe von Fermenten. Der erste Teil umfaßt die substrat-spezifische enzymatische Analyse (S. 14 bis 142). Diesem folgt ein kürzeres Kapitel über enzymatische Effektor-Analyse (S. 143 bis 154), womit Stoffe analytisch zugänglich werden, die als Aktivatoren oder Inhibitoren der Fermentwirkung auftreten. Daran schließt sich ein Abschnitt über Fermente als Indikatoren (S. 155 bis 191), der vor allem die Verwendung dieser Wirkstoffe für verschiedene qualitative Nachweisreaktionen behandelt. Schließlich ist im letzten Teil die Darstellung einiger zur enzymatischen Analyse benötigter Fermentpräparate beschrieben (S. 192 bis 196). Eine tabellarische Übersicht am Anfang des Buches enthält die durch solche Verfahren erfaßbaren Stoffe.

Jedem, der sich mit medizinisch-chemischen Analysen, mit der Untersuchung von Lebensmitteln und dergleichen befaßt, ist bekannt, daß sich gewisse Naturstoffe, z. B. manche Vitamine, nur unter Zuhilfenahme von Fermenten genau bestimmen lassen, oder daß z. B. der Blutnachweis mit Hilfe der Benzidinreaktion ein höchst empfindliches Verfahren ist. Das vorliegende Buch aber zeigt, daß sich die enzymatische Analyse heute bereits ein sehr breites Anwendungsgebiet erobert hat und daß in Hinkunft mit einer weiteren Entwicklung dieses Zweiges der Analytik zu rechnen ist. Dazu einen wesentlichen Schritt beigetragen zu haben, ist mit ein Grund für die Wertschätzung dieses Buches. *M. K. Zacherl*-Wien.

Abkürzungen	Abbreviations	Abréviations
Amer. J. Physiol.	American Journal of Physiology	
Analyst	The Analyst	
Analyt. Chemistry	Analytical Chemistry	
Analyt. Chim. Acta	Analytica Chimica Acta	
Ann. Chem.	Liebig's Annalen der Chemie	
Ann. chim.	Annales de chimie	
Ann. Physik	Annalen der Physik	
Ann. physique	Annales de physique	
Arch. Pharmaz.	Archiv der Pharmazie	
Arch. Physiol.	Archiv für Physiologie	
Arch. sci. phys. nat.	Archives des sciences physiques et naturelles	
Ark. Kemi, Mineral. Geol.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi	
Atti r. accad. Lincei	Atti della Reale Accademia dei Lincei	
Ber. dtsch. chem. Ges.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	
Biochemic. J.	Biochemical Journal	
Biochem. Z.	Biochemische Zeitschrift	
Bull. soc. chim. France	Bulletin de la société de chimie de France	
CaEN	Chemical and Engineering News	
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts	
Chem. Ind.	Die Chemische Industrie	
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad	
Chem. Zbl.	Chemisches Zentralblatt	
Chem.-Ztg.	Chemiker-Zeitung	
C. r. acad. sci., Paris	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences	
Helv. Chim. Acta	Helvetica Chimica Acta	
Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed.	Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition	
J. Amer. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society	
J. Biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry	
J. Chem. Education	Journal of Chemical Education	
J. Chem. Soc. London	Journal of the Chemical Society London	
J. Clin. Investigation	Journal of Clinical Investigation	
J. phys. chim.	Journal de physique et de chimie	
J. Physical Chem.	Journal of Physical Chemistry	
J. Physiol.	Journal of Physiology	
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie	
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry	
Kolloid-Beih.	Kolloid-Beihefte	
Kolloid-Z.	Kolloid-Zeitschrift	

Mikrochem.	Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta
Monatsh. Chem.	Monatshefte für Chemie
Nature	Nature (London)
Naturwiss.	Die Naturwissenschaften
Pharmaz. Zentralhalle	Pharmazeutische Zentralhalle
Physikal Z.	Physikalische Zeitschrift
Proceed. Royal Soc. London	Proceedings of the Royal Society of London
Rec. trav. chim. Pays-Bas	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
Science	Science
Trans. Royal Soc. London	Transactions of the Royal Society of London
Z. analyt. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie
Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie (Die Chemie)
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische Chemie
Z. Kristallogr.	Zeitschrift für Kristallographie
Z. Physik	Zeitschrift für Physik
Z. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie
Z. physiol. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie

Die Autoren werden dringend gebeten, bei allen Literaturzitaten anzugeben:

1. Titel der Zeitschrift in obenstehender Abkürzung,
2. Eventuelle Serienzahl in eckiger Klammer,
3. Bandzahl unterstrichen,
4. Seitenzahl,
5. Jahreszahl in runder Klammer.

The authors are urged to cite all the references as follows:

1. Abbreviated title of the periodical according to the above list,
2. eventual number of series, enclosed in crotchets (square brackets),
3. number of volume, underlined,
4. page-number,
5. year, enclosed in parentheses (round brackets).

Les auteurs sont instamment priés d'indiquer leurs sources comme suit:

1. titre abrégé du périodique selon liste ci-dessus,
2. numéro éventuel de la série entre crochets,
3. numéro du volume, souligné,
4. page,
5. année, entre parenthèses ordinaires.

Herausgeber und Eigentümer: Springer-Verlag in Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien XIX, Chimanistraße 21.
Druck: Manzsche Buchdruckerei Wien IX, Lustkandlgasse 52.